

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS**

“Fabricación y caracterización de electrodos, estructurados a base de composites de ZnO/Carbón Activado, para desalinización de agua mediante desionización capacitiva”

Para obtener el Título Profesional de:

**INGENIERO FÍSICO**

**ELABORADO POR:**

Jorge Martín Colán Napán

**ASESOR:**

Dr. Luis Alberto Sánchez Rodas

**LIMA-PERÚ**

2022

*A mi familia.*

## ÍNDICE

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Índice de Figuras</b> .....   | <b>IV</b>   |
| <b>Índice de Tablas</b> .....  | <b>VIII</b> |
| <b>AGRADECIMIENTO</b> .....  | <b>IX</b>   |
| <b>RESUMEN</b> .....   | <b>X</b>    |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>XII</b>  |
| <b>PRÓLOGO</b> .....   | <b>1</b>    |
| <b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....                                      | <b>4</b>    |
| <b>1.1 Generalidades</b> .....   | <b>4</b>    |
| <b>1.2 Problemática</b> .....  | <b>4</b>    |
| <b>1.3 Objetivos</b> .....   | <b>7</b>    |
| 1.3.1 Objetivos Generales.....   | 7           |
| 1.3.2 Objetivos Específicos .....  | 7           |
| <b>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO</b> .....                                     | <b>9</b>    |
| <b>2.1 Desionización capacitiva CDI</b> .....                              | <b>9</b>    |
| <b>2.2 Modelo de doble capa de carga electrostática EDL</b> .....          | <b>10</b>   |
| 2.2.1 Modelo de Helmholtz-Perrin: Condensador de placas paralelas.....     | 13          |
| 2.2.2 Modelo de Gouy-Chapman (Doble capa difusa): La nube iónica....       | 14          |
| 2.2.3 Modelo de Stern (Iones sujetos al electrodo y otros dispersos) ..... | 21          |
| <b>2.3 Carbón</b> .....  | <b>24</b>   |
| 2.3.1 Carbón Activado CA .....   | 25          |
| 2.3.1.1 Activación Física .....  | 28          |
| 2.3.1.2 Activación Química .....   | 29          |
| <b>2.4 Óxido de Zinc (ZnO)</b> .....                                       | <b>30</b>   |
| 2.4.1 Parámetros y propiedades físicas del ZnO .....                       | 34          |

|   |   |           |
|---|---|-----------|
| 2.4.2   | Estructura de bandas del ZnO (geometría hexagonal) .....              | 34        |
| 2.4.3   | Síntesis de nano estructuras de óxido de zinc .....                   | 37        |
| 2.4.4   | Síntesis de nanoestructuras en solución acuosa.....                   | 39        |
| <b>CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b> |   | <b>43</b> |
| <b>3.1</b>  | <b>Técnicas de Caracterización.....</b>                               | <b>43</b> |
| 3.1.1   | Difracción de Rayos X (DRX) .....                                     | 44        |
| 3.1.2   | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....                         | 45        |
| 3.1.3   | Método de Van Der Pauw (4 puntas).....                                | 49        |
| 3.1.4   | Voltamperometría Cíclica (VC).....                                    | 52        |
| 3.1.5   | Método de Brunauer – Emmett – Teller (BET).....                       | 58        |
| <b>3.2</b>  | <b>Procedimiento Experimental.....</b>                                | <b>62</b> |
| 3.2.1   | Fabricación de electrodos de película delgada .....                   | 62        |
| 3.2.1.1   | Fabricación de electrodos de carbón activado .....                    | 64        |
| 3.2.1.2   | Síntesis de óxido de zinc (ZnO).....                                  | 65        |
| 3.2.1.3   | Fabricación de electrodos: carbón activado/óxido de zinc .....        | 66        |
| 3.2.2   | Proceso de desalinización mediante deionización capacitiva (CDI)..... | 66        |
| <b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>                                 |   | <b>71</b> |
| <b>4.1</b>  | <b>Características de la lámina de grafito (sustrato).....</b>        | <b>71</b> |
| 4.1.1   | Difracción de Rayos X (DRX) .....                                     | 71        |
| 4.1.2   | Resistencia eléctrica laminar (Sheet Resistance) .....                | 72        |
| <b>4.2</b>  | <b>Características del electrodo de Carbón activado.....</b>          | <b>74</b> |
| 4.2.1   | Reducción del espesor de la película de carbón activado.....          | 74        |
| 4.2.2   | Capacitancia específica .....   | 77        |
| 4.2.3   | Resistencia eléctrica laminar (Sheet Resistance) .....                | 79        |
| 4.2.4   | Características morfológicas de la superficie de los electrodos ..... | 80        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 4.2.5      | Superficie específica y porosidad.....                                      | 82         |
| 4.2.6      | Desalinización mediante desionización capacitiva .....                      | 83         |
| 4.2.6.1    | Sal removida en un ciclo ( <i>Neff</i> ).....                               | 87         |
| 4.2.6.2    | Eficiencia porcentual de remoción de sal (SAR).....                         | 88         |
| 4.2.6.3    | Capacidad de adsorción de sal (SAC) .....                                   | 89         |
| 4.2.6.4    | Tasa de adsorción de sal (ASAR).....  | 90         |
| 4.2.6.5    | Consumo energético específico (SEC) .....                                   | 92         |
| <b>4.3</b> | <b>Caracterización del polvo de Oxido de Zinc</b> .....                     | <b>96</b>  |
| 4.3.1      | Difracción de Rayos X .....   | 97         |
| 4.3.2      | Características morfológicas del polvo de óxido de zinc .....               | 98         |
| <b>4.4</b> | <b>Características del electrodo de carbón activado/óxido de zinc</b> ..... | <b>99</b>  |
| 4.4.1      | Características morfológicas de la superficie de los electrodos .....       | 99         |
| 4.4.2      | Capacitancia específica de electrodos a base composites de CA/ZnO<br>100    |            |
| 4.4.3      | Área efectiva y porosidad.....  | 101        |
| 4.4.4      | Desalinización mediante desionización capacitiva .....                      | 102        |
|            | <b>CONCLUSIONES</b> .....   | <b>105</b> |
|            | <b>REFERENCIAS</b> .....  | <b>107</b> |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1. Adsorción durante la desionización capacitiva, las esferas negras y grises representan los iones con carga negativa y positiva respectivamente.....   | 9  |
| Figura 2.2. Etapa de desorción durante la desionización capacitiva, las esferas negras y grises representan los iones con carga negativa y positiva respectivamente. ....   | 10 |
| Figura 2.3. Representación de la estructura de una interfase electrificada, solo los iones positivos son solvatados. ....   | 11 |
| Figura 2.4. Una capa de iones solvatados sobre la primera fila de la capa de agua. La localización de los centros de estos iones solvatados define la OHP. ....   | 12 |
| Figura 2.5. Modelo de planos paralelos de Helmholtz-Perrin. Una capa de iones en la OHP que constituye todo el exceso carga $qd$ en la solución electrolítica es equivalente a un condensador de placas paralelas. .... | 13 |
| Figura 2.6. La región de la carga difusa puede ser simulada como una funda de carga $qd$ situada a una distancia $k - 1$ desde el plano $x = 0$ . ....  | 21 |
| Figura 2.7. El modelo de Stern presenta una capa de iones fijada a cierta distancia del electrodo y el resto dispersado en forma de nube. ....  | 22 |
| Figura 2.8. Variación del potencial de acuerdo al modelo de Stern, La capacitancia $C$ viene dada por las Capacitancias de Helmholtz y Gouy dispuestas en serie. ....   | 23 |
| Figura 2.9. Modelo de la estructura del carbón activado. ....   | 27 |
| Figura 2.10. Estructura cristalina de la fase wurzita del ZnO, las esferas grandes corresponden a los átomos de oxígeno y las pequeñas a los átomos de zinc.....  | 31 |
| Figura 2.11. Estructura cristalina de la sal de roca (izquierda) y blenda de zinc (derecha) las esferas grandes corresponden a los átomos de oxígeno y las pequeñas a los átomos de zinc. ....                          | 32 |
| Figura 2.12. Diagrama de bandas del ZnO tipo wurzita (teórico). ....  | 36 |
| Figura 2.13. Nanoestructuras de óxido de zinc sintetizadas por evaporación térmica de polvo de ZnO.....   | 38 |
| Figura 2.14. Curva de solubilidad de una sustancia.....   | 42 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1. Dispersión de rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos. ....  | 44 |
| Figura 3.2. Señales que pueden generarse cuando un haz de electrones incide sobre un material cristalino.....  | 46 |
| Figura 3.3. Diagrama de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). ....  | 50 |
| Figura 3.4. Formas simétricas de las muestras para aplicación del método de Van Der Pauw, según la secuencia: circular, trébol, cuadrada y rectangular. ....                                       | 51 |
| Figura 3.5. Representación de una muestra de geometría arbitraria. ....  | 51 |
| Figura 3.6. Celda electroquímica para análisis voltamperométrico. ....   | 55 |
| Figura 3.7. Diagrama del circuito de medición en Voltamperometría.....   | 56 |
| Figura 3.8. Señal de excitación de forma triangular en voltamperometría cíclica.....   | 56 |
| Figura 3.9. Voltamperograma típico producido por la aplicación de un potencial con forma de rampa triangular.....  | 57 |
| Figura 3.10. Isotermas de adsorción estándar. ....   | 59 |
| Figura 3.11. Proceso de aplicación de la película sobre un sustrato, mediante el uso del equipo compact tape casting coater MSK-AFA-III Series. ....   | 63 |
| Figura 3.12. Representación esquemática de un electrodo para ser usado en el proceso de desalinización bajo la técnica de desionización capacitiva. ....   | 63 |
| Figura 3.13. Dispositivo o unidad de desalación basado en la tecnología de Desionización Capacitiva (CDI). ....  | 67 |
| Figura 3.14. Diagrama mecánico del sistema de desalinización usando la tecnología CDI.....   | 69 |
| Figura 3.15. Diagrama de conexiones para la etapa de adsorción iónica y desorción. ....  | 70 |
| Figura 4.1. Espectros DRX del grafito. La gráfica superior corresponde al espectro obtenido en laboratorio y la gráfica inferior al espectro según las referencias.....                            | 72 |
| Figura 4.2. Micrografías SEM: película de carbón activado/sustrato de grafito <b>a.</b> espesor 200 $\mu\text{m}$ , <b>b.</b> espesor 400 $\mu\text{m}$ <b>c.</b> espesor 600 $\mu\text{m}$ . .... | 75 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.3. Relación experimental entre los espesores de película con contenido de agua (espesor inicial) y película seca (espesor real). .....              | 76 |
| Figura 4.4. Capacitancia específica para distintos espesores de película húmeda. ....  | 79 |
| Figura 4.5. Micrografías SEM de película de carbón activado a diferentes magnificaciones: A. 200 X, B. 500 X, C. 5000 X. ....                                | 81 |
| Figura 4.6. Diagrama específico del proceso de desalinización mediante desionización capacitiva. ....  | 84 |
| Figura 4.7. Curva característica del proceso de desalinización.. ....  | 85 |
| Figura 4.8. Variación de la concentración en el proceso de desalación a diferentes caudales 1,20 V y 0,21 molar (usando electrodos de carbón activado). .... | 86 |
| Figura 4.9. Sal removida ( <i>Neff</i> ) en un proceso CDI como función del caudal de ingreso del electrolito. ....  | 87 |
| Figura 4.10. Eficiencia porcentual de remoción de sal ( <i>SAR</i> ) en función del caudal de ingreso, para un proceso de desalinización. ....               | 88 |
| Figura 4.11. Evolución de la capacidad de adsorción de sal en función del tiempo <i>SAR(t)</i> . ....  | 89 |
| Figura 4.12. Evolución de la capacidad de adsorción de sal en función al caudal de ingreso <i>SAR(Q)</i> . ....  | 90 |
| Figura 4.13. Evolución de la tasa de adsorción de sal en función al caudal de ingreso <i>ASAR(Q)</i> . ....  | 91 |
| Figura 4.14. Línea de separación de procesos de desalinización adsorción máxima y desorción máxima respecto a la concentración inicial. ....                 | 94 |
| Figura 4.15. Evolución del consumo energético específico en función al caudal de ingreso <i>SEC(Q)</i> . ....  | 96 |
| Figura 4.16. Difractograma del ZnO. a. Experimental, b. Referencia DRX ZnO. ....   | 97 |
| Figura 4.17. Micrografías SEM polvo de ZnO. ....   | 98 |
| Figura 4.18. Micrografías SEM_10KX, a. 3g ZnO, b. 5g ZnO, c. 7g ZnO, d. 9g ZnO. ....   | 99 |

Figura 4.19. Capacitancia Específica del CA/ZnO en función a la masa de ZnO. 101

Figura 4.20. Variación de la concentración en CDI a diferentes caudales, 1.2V y 0.1 Molar, electrodo de CA/ZnO. .... 103

## Índice de Tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 2.1. Clasificación del Carbón según la norma ASTM. ....  | 25  |
| Tabla 2.2. Reacción de los agentes activantes con el carbono.....  | 28  |
| Tabla 2.3. Parámetros físicos básicos del ZnO. ....  | 35  |
| Tabla 3.1. Relación de reactivos y solvente para preparación de solución química de carbón activado. ....    | 65  |
| Tabla 3.2. Adición de óxido de zinc a la solución prístina, diferentes porcentajes en masa. ....             | 66  |
| Tabla 4.1. Resistencia de lámina de grafito (Sustrato).....  | 73  |
| Tabla 4.2. Reducción del espesor de la película de carbón activado posterior al tratamiento térmico. ....    | 75  |
| Tabla 4.3. Capacitancia específica de muestras con diferentes espesores de película de carbón activado. .... | 78  |
| Tabla 4.4 Resistencia de lámina de un electrodo de carbón activado.....                                      | 80  |
| Tabla 4.5 Superficie específica y tamaño de poro. ....   | 82  |
| Tabla 4.6 Propiedades: electrodo de carbón activado.....   | 83  |
| Tabla 4.7 Parámetros de desalinización en CDI para electrodos de CA/CA. ....                                 | 92  |
| Tabla 4.8 Valores del consumo energético específico SEC correspondiente al volumen de agua diluida. ....     | 95  |
| Tabla 4.9. Cálculo de la Capacitancia específica $C_s$ por Voltamperometría Cíclica. ....                    | 100 |
| Tabla 4.10 Superficie específica y tamaño de poro. ....  | 102 |
| Tabla 4.11 Propiedades: electrodo de CA/ZnO. ....  | 103 |
| Tabla 4.12 Parámetros de desalinización en CDI para electrodos de CAZnO/CAZnO. ....                          | 104 |

## AGRADECIMIENTO

Con la presente cita queda expresada mi gratitud a las personas, que con su vocación de servicio, apoyo incondicional y carácter reflexivo motivaron a concluir la presente investigación.

Durante el desarrollo de las labores fue menester visitar algunos centros de investigación como el Laboratorio de Películas Delgadas, el Laboratorio de Ingeniería Física y el Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología – CEMAT con lo cual hago extensivo mi agradecimiento a todo el personal que labora en dichos centros, por su prestancia y predisposición al realizar los análisis y caracterizaciones que componen parte del presente trabajo, exaltando la figura del Dr. Juan Martín Rodríguez Rodríguez como personaje principal, consultor y gestor.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Luis Alberto Sánchez Rodas por haberme incluido en su equipo profesional de investigación y darme la oportunidad de laborar bajo su asesoría, otorgándome las condiciones necesarias de poder trabajar percibiendo un clima cálido, cómodo y de confiabilidad.

Esta tesis ha sido financiada mediante el proyecto: **“Desarrollo de materiales avanzados para el diseño de nuevos productos y servicios tecnológicos para la minería peruana”**, con contrato N° **032-2019-FONDECYT-BM-INC.INV.**

## RESUMEN

La desionización capacitiva (CDI) es una tecnología que consiste en la electrosorción de especies iónicas provenientes de un electrolito el cual se encuentra contenido entre dos electrodos muy próximos y en presencia de un campo eléctrico. Para la construcción de un módulo o dispositivo de desalinización de agua, basado en desionización capacitiva, se fabricaron dos tipos de electrodos: uno de carbón activado y otro de carbón activado con óxido de zinc, el proceso de fabricación consiste en la conformación de una película sobre una lámina de grafito. Las características más relevantes de los electrodos tales como su morfología, superficie específica, capacitancia, resistencia eléctrica laminar, porosidad, etc. son estudiadas y analizadas con el uso de diversas técnicas, logrando establecer una clara distinción en las propiedades que corresponden a cada tipo electrodo. Se añade que al medir la capacitancia específica de ambos electrodos se obtuvieron los valores: 69,4 F/g y 309,9 F/g para los electrodos de carbón activado y carbón activado con óxido de zinc respectivamente, además el valor de la superficie específica fue de 33 m<sup>2</sup>/g para el electrodo de carbón activado frente al valor de 182 m<sup>2</sup>/g correspondiente al electrodo de carbón activado con óxido de zinc.

Partiendo del estudio de los modelos de doble capa de carga, se analiza como base teórica el modelo planteado por Gouy-Chapman y Stern (GCS) para entender los fenómenos electroquímicos e interpretar los resultados.

Se evaluó el proceso de desalinización del agua en función a ciertos parámetros estandarizados siendo el más relevante la capacidad de adsorción de sal (SAC) cuyo valor es de 10,2 mg/g para el módulo de desalinización que contiene electrodos de

carbón activado, configurado con nueve pares de electrodos de  $100 \text{ cm}^2$  cada uno y espesor de película de  $102 \text{ }\mu\text{m}$ . Mientras que el SAC para el módulo que contiene electrodos de carbón activado con óxido de zinc, configurado con 05 pares de electrodos de  $49 \text{ cm}^2$  cada uno y espesor de película de  $50,8 \text{ }\mu\text{m}$  fue de  $11,2 \text{ mg/g}$ .

El consumo energético específico (SEC) del proceso de desalinización ha sido evaluado solo para el dispositivo que agrupa los electrodos de carbón activado, el cual se efectúa a  $1,2 \text{ V}$  con una concentración inicial del electrolito de NaCl igual a  $0,21 \text{ Molar}$  y un caudal de ingreso de agua salada correspondiente a  $55 \text{ ml/min}$ . Este valor de consumo energético ha sido calculado en  $217,8 \text{ Wh/m}^3$  y corresponde específicamente al volumen de agua recuperada en el proceso de desalinización.

## ABSTRACT

Capacitive deionization (CDI) is a technology that consists of the electrosorption of ionic species from an electrolyte which is contained between two closely spaced electrodes in the presence of an electric field. For the construction of a water desalination module or device, based on capacitive deionization, two types of electrodes were manufactured: one of activated carbon and the other of activated carbon with zinc oxide, the manufacturing process consists of forming a thin film on a graphite sheet. The most relevant characteristics of the electrodes such as their morphology, specific surface, capacitance, laminar electrical resistance, porosity, etc. are studied and analyzed with the use of different techniques, establishing a clear distinction in the properties corresponding to each type of electrode. It is added that when measuring the specific capacitance of both electrodes, the following values were obtained: 69.4 F/g and 309.9 F/g for the activated carbon and activated carbon electrodes with zinc oxide, respectively. In addition, the value of the specific surface area was 33 m<sup>2</sup>/g for the activated carbon electrode compared to 182 m<sup>2</sup>/g corresponding to the activated carbon electrode with zinc oxide.

Starting from the study of the double charge layer models, the model proposed by Gouy-Chapman and Stern (GCS) is analyzed as a theoretical basis to understand the electrochemical phenomena and to interpret the results.

The water desalination process was evaluated according to certain standardized parameters, the most relevant being the salt adsorption capacity (SAC), whose value is 10.2 mg/g for the desalination module containing activated carbon electrodes, configured with nine pairs of electrodes of 100 cm<sup>2</sup> each and a film thickness of 102

$\mu\text{m}$ . While the SAC for the module containing activated carbon electrodes with zinc oxide, configured with 05 electrode pairs of  $49\text{ cm}^2$  each and film thickness of  $50.8\text{ }\mu\text{m}$  was  $11.2\text{ mg/g}$ .

The specific energy consumption (SEC) of the desalination process has been evaluated only for the device grouping the activated carbon electrodes, which is carried out at  $1.2\text{ V}$  with an initial concentration of NaCl electrolyte equal to  $0.21\text{ Molar}$  and an inlet flow rate of salt water corresponding to  $55\text{ ml/min}$ . This energy consumption value has been calculated at  $217.8\text{ Wh/m}^3$  and corresponds specifically to the volume of water recovered in the desalination process.

## PRÓLOGO

La presente investigación estructura una base teórica-experimental, la cual inicia con el estudio de los modelos de doble capa de carga, precisamente el modelo de Gouy-Chapman y Stern el cual permite interpretar los resultados obtenidos experimentalmente. Es importante tomar en cuenta que el modelo en estudio incorpora herramientas matemáticas de carácter formal y con el rigor que supone un conocimiento básico de la teoría electrostática y los fundamentos de la mecánica estadística, empero no deja de ser solo un modelo con alguna precisión establecida y que normalmente se ajusta, en la mayoría de los casos, a los datos obtenidos experimentalmente. Al estudiar la desionización capacitiva (CDI) debemos tomar en cuenta que este término se ha incorporado para distinguir una tecnología que se basa en los procesos de adsorción iónica y emplea esta propiedad de algunos materiales para ciertas aplicaciones, siendo una de ellas la desalinización del agua en donde centramos nuestro interés. Nótese que el empleo de esta tecnología hace suponer el uso de dispositivos de desalinización los cuales están constituidos principalmente por electrodos con propiedades adsorbentes, ciertas propiedades deben ser evaluadas utilizando diversas técnicas de caracterización que permitan cuantificarlas para efectuar comparaciones con otros tipos de electrodos fabricados mediante distintos procedimientos. Cabe señalar que al evaluar los costos optamos por el uso del grafito como sustrato o base de los electrodos por su baja reactividad frente al agua salada, su fácil adherencia a la película adsorbente de carbón activado y su baja resistencia eléctrica laminar, sin embargo, mencionamos que existen sustratos con mejores capacidades para esta aplicación como son: el titanio, el acero inoxidable 316L o el

oro, pero añadimos también que el empleo de estos materiales constituye un encarecimiento del proceso de manufactura excluyéndolo de ser competitivo frente a otras tecnologías de desalinización como la destilación de etapa múltiple o la ósmosis inversa.

Si nos referimos a la película que conforma el material activo o adsorbente, esta se compone principalmente de polvo de carbón activado el cual es aglutinado con un polímero y añadida al sustrato en forma de solución para posteriormente ser tratada térmicamente. Entiéndase que si se desea mejorar la capacidad de adsorción de un electrodo esto se puede realizar mediante la adición de cierto óxido metálico con el objetivo de incrementar su porosidad y/o afinidad con una determinada sustancia a adsorber o inclusive elevar la conductividad de la película adsorbente. Las propiedades o características más importantes, a tomar en cuenta son: su capacidad eléctrica, resistencia laminar, área específica y tamaño de poro en donde el estudio de cada una de ellas es de interés relativo y nos proporcionan información de las diferencias entre uno y otro electrodo sin la necesidad de analizar su composición química o método de fabricación.

En consecuencia a los capítulos siguientes, hasta este punto el lector ya ha definido con claridad el proceso de manufactura que fue empleado y ha logrado examinar varias propiedades que caracterizan a un determinado tipo de electrodo, distinguiendo en este apartado dos tipos: uno con película de carbón activado y otro con película de carbón activado dopado con óxido de zinc. Se resalta que la aplicación seleccionada debe ser abordada mediante la configuración de un sistema electro-mecánico el cual nos permita medir alguna propiedad que distinga el descenso de la concentración de sal del electrolito respecto a su valor inicial y esto se logra confeccionando un dispositivo

que agrupa una cierta cantidad de celdas, conformada cada una por electrodos dispuestos en paralelo, en donde el electrolito puede transitar dentro de cada celda manteniendo la analogía de un supercapacitor. El proceso de adsorción de sal es realizado sometiendo la unidad de desalinización a cierta diferencia de potencial en la cual cada par de electrodos (contenidos en cada celda) mantiene cierta polaridad, el agua salada es impulsada a través de la unidad de desalinización y se registra el valor del descenso de la concentración en un volumen de control en la línea de descarga del agua desalinizada. Es decir, en este proceso de adsorción se capturan iones del electrolito hasta un instante en el cual los electrodos ya no pueden retenerlos y diremos que los electrodos se han neutralizado o saturado, es imprescindible mencionar que este proceso de desalinización emplea menos consumo energético que otras tecnologías. Además, los electrodos que han retenido iones en el proceso de adsorción pueden liberar tales iones mediante la anulación de la diferencia de potencial o mediante la inversión de la polaridad y este subproducto sobresaturado de sal puede ser almacenado para otras aplicaciones. En la praxis diremos que la desalinización del agua mediante desionización capacitiva incorpora un proceso de adsorción iónica por efecto capacitivo, de ahí el nombre de tal tecnología, en el cual el proceso puede ser llevado a cabo por etapas de adsorción y desorción de iones o de carga y descarga de los electrodos.

Queda a criterio del lector el someter a escrutinio los avances realizados en el presente tratado con el objeto de analizar y/o evaluar la factibilidad del proceso para mejora o implementación de la tecnología en estudio.

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Generalidades**

Muchas técnicas para desalinizar el agua han sido estudiadas e implementadas en diferentes escalas a lo largo de las últimas décadas, sin embargo, en su mayoría estas tecnologías requieren de grandes cantidades de energía durante su proceso de funcionamiento encareciendo o elevando los costos para la producción de agua dulce en referencia a los métodos de tratamiento existentes. Una de las implicancias directas de estas tecnologías es que su fuente de energía, en zonas geográficas poco beneficiadas de ríos y lagos, es de origen fósil lo cual genera u ocasiona un impacto negativo al medio ambiente. Diversas investigaciones han centrado su atención precisamente en encontrar nuevas tecnologías para desalinizar el agua y que sean amigables con el medio ambiente además de no requerir un consumo energético elevado durante el proceso de producción, lo cual es el primer paso para potabilizar el agua y aprovecharla.

La desionización capacitiva es una tecnología que había sido empleada hace décadas, pero con resultados poco alentadores en aquel entonces, sin embargo, los avances en las investigaciones de las ciencias físico-químicas, electroquímicas y nanotecnología la han vuelto a poner en escena, dado que se ha conseguido mejorar la capacidad de adsorción de ciertos materiales haciendo que los dispositivos de desalinización, que usan esta tecnología, sean mucho más eficientes que sus predecesores.

### **1.2 Problemática**

Dada la tasa de crecimiento demográfico, el cambio climático que ocasiona alteraciones al ecosistema y el mal uso de los recursos hídricos se estima que para el

año 2025 la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua potable limpia [1]. Según estudios realizados aproximadamente el 97% del agua del planeta es agua salada y en consecuencia solo alrededor del 3% es agua dulce apta para ser consumida de forma directa o indirecta (mediante procesamiento) [2]. Esto supone un gran reto para la humanidad de cara al siguiente decenio dado que el Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2022 expone que el 99% del agua dulce líquida se encuentra en yacimientos subterráneos [3]. La resolución A/RES/64/292 aprobada el 28 julio del año 2010 por la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoce explícitamente que todo ser humano tiene derecho al agua y al saneamiento, reiterando que el acceso al agua potable y limpia constituye un parámetro esencial para el desarrollo y la realización de todo ser humano [4]. Tal como se aprecia, todos estos aspectos que involucran un problema real y que engloba la situación actual de las sociedades son mencionados por las organizaciones que velan por el bienestar del ser humano en su desarrollo y reconocen que se debe plantear una solución urgente para enfrentar dicho problema de escasez de agua potable y limpia. Las personas son conscientes del gran reto que esto supone y han realizado estudios para implementar diversas técnicas de aprovechamiento de otras fuentes de agua diferentes a las del agua dulce, una de ellas es el agua de mar, pero su contenido en masa de sal es aproximadamente 35 g por litro de agua, siendo sus principales constituyentes los iones: cloruro ( $Cl^-$ ), sodio ( $Na^+$ ), sulfato ( $SO_4^{-2}$ ), magnesio ( $Mg^{+2}$ ), calcio ( $Ca^+$ ) y potasio ( $K^+$ ) que representan casi el 99% de las sales marinas, este valor de salinidad (35-37) en unidades prácticas de salinidad (Psu) es considerado absolutamente alto para ser consumido en forma directa, inclusive el sector industrial y agrícola describen su uso como un elemento nocivo con alto grado de afectación [5].

Muchas técnicas de desalinización han sido implementadas a través de las últimas décadas (desde 1970) mediante el uso de membranas como; la ósmosis inversa (OI), nano filtración (NF) y electrodiálisis (ED) pero otras tecnologías se han desarrollado con el uso de procesos térmicos como la destilación multietapa (MED), destilación flash multietapa (MSF) y la destilación solar (SD) [6]. Sin embargo, todas estas tecnologías implican un consumo energético relativamente elevado haciendo que el costo operacional, para obtención de agua dulce, exceda a los de las plantas de tratamiento de aguas que proveniente de los ríos, lagos y fuentes similares [7].

Desde los años 60 se ha incorporado una nueva técnica para el proceso de obtención de agua dulce; sin embargo, esta no había sido utilizada ni aprovechada como tecnología limpia y de bajo costo. Esta técnica conocida como desionización capacitiva (CDI) recién está siendo estudiada, en profundidad, durante la última década y sus avances más significativos se han debido a los nuevos descubrimientos y la creación de nano-materiales con gran capacidad de adsorción iónica [8]. Si nos referimos a los diversos bancos de datos y las matrices FODA (fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas) que describen las características comparativas más importantes de las tecnologías de desalinización podemos apreciar que la desionización capacitiva no fue tomada en cuenta hasta la primera década del siglo 21 [9]. Una solución al problema de desabastecimiento y escasez de agua potable limpia es incorporar la tecnología de desionización capacitiva como una herramienta clave para enfrentar este gran reto y proveer al ser humano otra alternativa que no represente el empleo de grandes cantidades de energía y que sea amigable con el medio ambiente.

### **1.3 Objetivos**

Uno de los desafíos de la presente investigación tiene por objetivo incorporar una nueva técnica para la obtención de agua dulce, la cual no había sido aprovechada y/o utilizada como tecnología limpia y de bajo costo. Esta tecnología conocida como desionización capacitiva recientemente está siendo estudiada, con notable interés, durante las últimas dos décadas.

#### 1.3.1 Objetivos Generales

- Realizar un estudio del efecto de adsorción iónica en un amplio rango de condiciones sobre los parámetros texturales y las propiedades electroquímicas de los materiales compuestos (composites) de carbón activado y óxido de zinc.
- Identificar parámetros óptimos para la fabricación de electrodos, con capacidad de adsorción, empleados en desionización capacitiva.
- Evaluar el comportamiento electroquímico de los electrodos en los procesos de adsorción.
- Confeccionar y fabricar un sistema electro-mecánico para prueba y respuesta de los electrodos en el proceso de desalinización.

#### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Desalinizar el agua a diferentes caudales y evaluar la eficiencia del proceso en función al consumo energético y volumen de agua que se recupera en el proceso (agua limpia).
- Demostrar que la tecnología basada en el proceso de desionización capacitiva es una alternativa viable frente a otras tecnologías.

- Establecer procedimientos sencillos y económicos para la elaboración de electrodos orientados al uso de la tecnología de desionización capacitiva.
- Validar mediante diferentes métodos los antecedentes que dieron origen a esta tecnología y verificar su sostenibilidad en el marco investigativo y de producción a pequeña escala (escala de laboratorio o prototipo).

## CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

### 2.1 Desionización capacitiva CDI

La Desionización Capacitiva (CDI) es una técnica electroquímica, empleada en el proceso de desalinización, basada en la retención de iones procedentes de un electrolito cuando este se hace pasar a través de dos electrodos dispuestos en forma paralela y sometidos a una cierta diferencia de potencial [10].

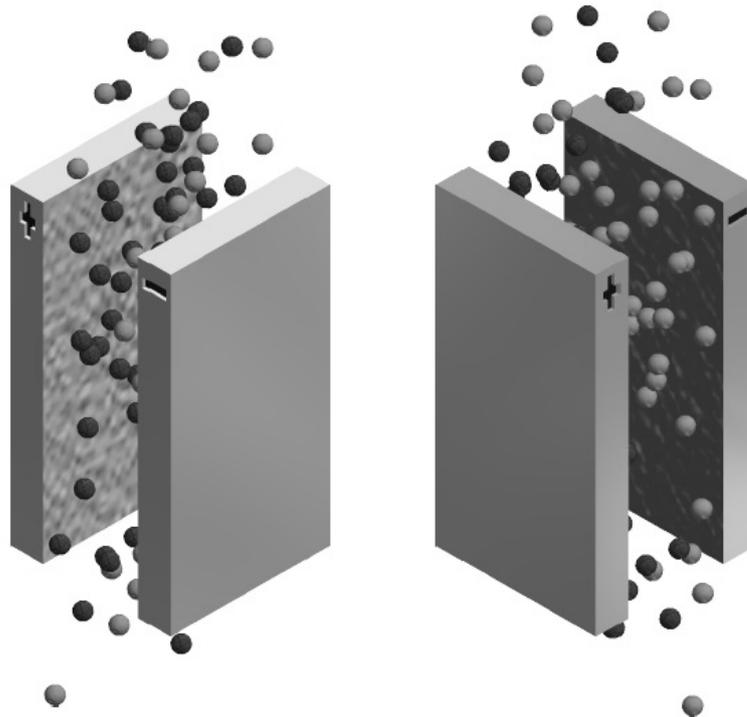


Figura 2.1. Adsorción durante la desionización capacitiva, las esferas negras y grises representan los iones con carga negativa y positiva respectivamente. Fuente [11]

Este proceso suele ser llevado a cabo en dos etapas, la figura 2.1 muestra la primera etapa que corresponde al proceso de adsorción, cuando el electrodo cargado atrae los iones de carga opuesta provenientes del electrolito. Los iones son arrastrados desde el interior de la solución hasta la interfase electrificada y son retenidos hasta alcanzar la

saturación del electrodo en el cual, manteniendo el campo eléctrico constante, ya no se logra retener más iones. La segunda etapa corresponde al proceso de desorción en donde los iones son liberados de los electrodos por efecto de la supresión del campo eléctrico al reducir el voltaje a cero o por inversión de la polaridad [12]. La figura 2.2 muestra el proceso de desorción. Los fenómenos de interacción del electrolito con una superficie cargada eléctricamente pueden ser explicados mediante un modelo teórico-experimental conocido como: Doble capa de carga electrostática [13].

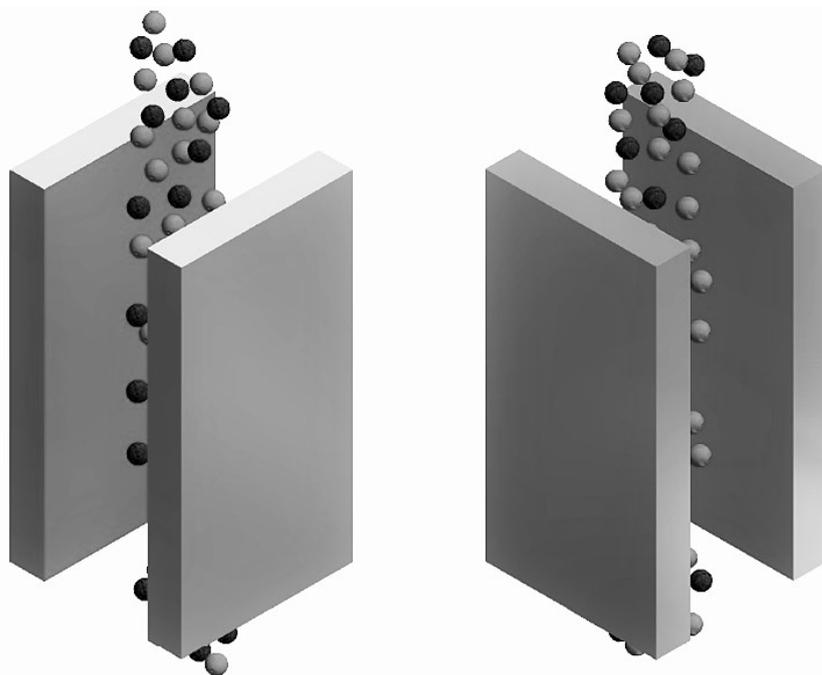


Figura 2.2. Etapa de desorción durante la desionización capacitiva, las esferas negras y grises representan los iones con carga negativa y positiva respectivamente. Fuente [11]

## 2.2 Modelo de doble capa de carga electrostática EDL

Es un modelo en el cual se plantea la forma de cómo un electrolito interactúa con una superficie que posee cierta densidad de carga eléctrica. Este modelo responde a las preguntas: ¿Cómo se distribuyen los iones del electrolito cuando un material con carga

eléctrica está inmerso en ella?, esta redistribución ¿Genera alguna propiedad, macroscópica, que pueda ser medida?

En la figura 2.3 se muestra la interfase de un electrodo y un electrolito, en la cual el electrodo está conformado por una red de iones positivos y electrones libres cuando el electrodo se encuentra cargado con una densidad de carga en exceso: ( $q_m +$ ) o un déficit ( $q_m -$ ) de electrones libres en la superficie. Se puede plantear una analogía, en donde la superficie del electrodo se comporta como un escenario ocupado por este exceso de densidad de carga  $q_m$  y las partículas de la solución constituyen la audiencia que presencia tal escena. La primera fila se encontrará ocupada, en su mayoría, por los dipolos de agua. El exceso de carga sobre la superficie del electrodo produce una orientación preferencial de los dipolos de agua y la orientación de la red de dipolos varia con la carga sobre el metal [14].

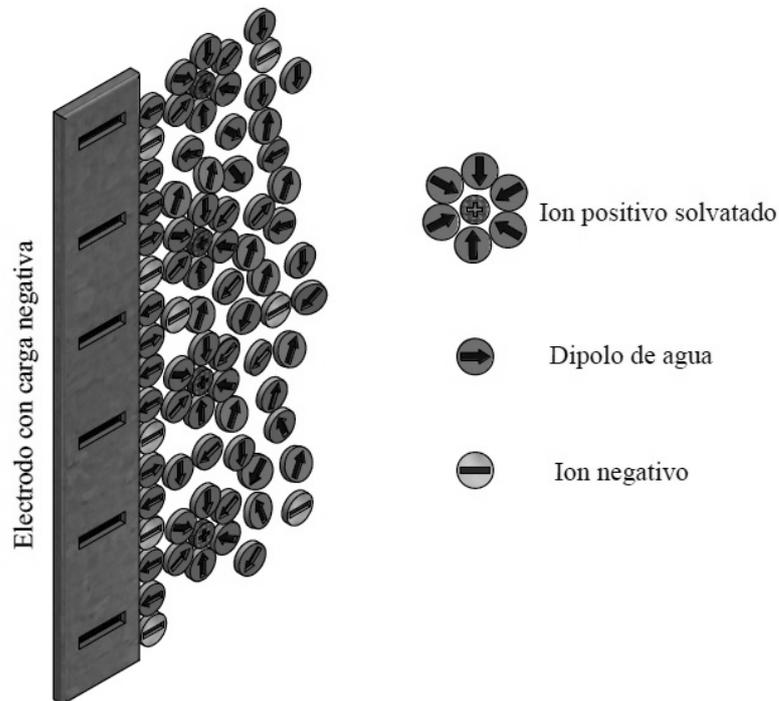


Figura 2.3. Representación de la estructura de una interfase electrizada, solo los iones positivos son solvatados. Fuente [14]

La segunda fila dispuesta a lo largo de la interfase está reservada para los iones solvatados, la localización de los centros de estos iones solvatados se llama plano exterior de Helmholtz (OHP), tal como se puede apreciar en la figura 2.4. Entre la primera fila del agua (capa de hidratación primaria) y los iones solvatados, existen otras moléculas de agua como una funda de hidratación (capa de hidratación secundaria), que están débilmente unidas al electrodo.

Los enunciados anteriores dan una breve descripción de la interfase electrodo-solución. Sin embargo; esta es solo una descripción cualitativa, sin ningún detalle, de cómo se distribuyen los iones o moléculas en la solución [15]. En este punto surgen las siguientes preguntas:

¿Se encuentran los iones “tocando” el electrodo? o ¿Las moléculas del solvente interactúan con los iones en la región interfacial?

¿Importa el material del electrodo? o ¿Que sucede si el electrodo se encuentra cargado positivamente?

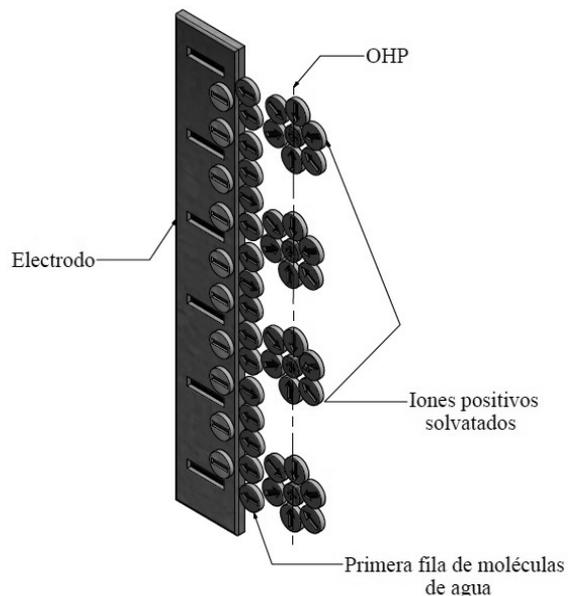


Figura 2.4. Una capa de iones solvatados sobre la primera fila de la capa de agua. La localización de los centros de estos iones solvatados define la OHP. Fuente [14]

Básicamente este conjunto de teorías es a lo que tratan de dar respuestas los diversos modelos de doble capa que se muestran a continuación:

### 2.2.1 Modelo de Helmholtz-Perrin: Condensador de placas paralelas

Este modelo postula un sistema real formado por una doble capa de carga, es el más simple e intenta explicar la interfase electrizada en la cual se pensó que debido a la carga en la superficie del electrodo se formaría una contracapa, contigua, de iones con signo opuesto al de la carga del electrodo. De esta manera la interfase electrizada formaría dos planos de cargas opuestas, situadas: una en la superficie del electrodo y la otra en la solución, como se muestra en la figura 2.5. De ahí el termino de “doble capa” de carga [16].

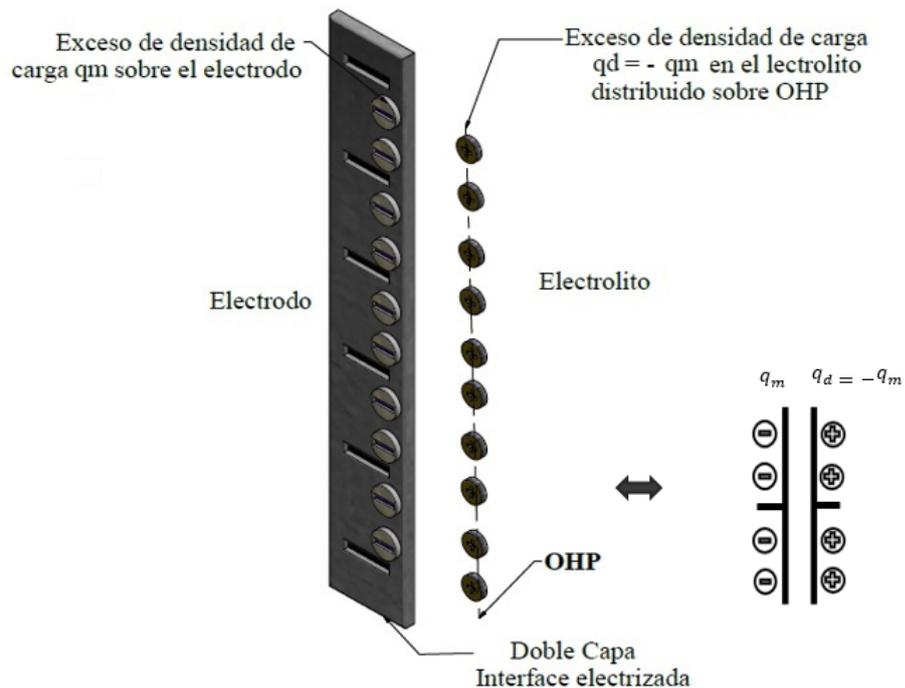


Figura 2.5. Modelo de planos paralelos de Helmholtz-Perrin. Una capa de iones en la OHP que constituye todo el exceso carga  $q_d$  en la solución electrolítica es equivalente a un condensador de placas paralelas. Fuente [25]

La ecuación de Lipmann establece una relación entre la tensión superficial  $\gamma$ , el potencial aplicado y la densidad de carga eléctrica en la interfase electrizada, según la ecuación 2.1 [17].

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{comp.cte.} = -q_d \quad (2.1)$$

Mientras que la Ley de Gauss en medios eléctricos plantea [18]:

$$\oint_s \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{q_{neta}}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.2)$$

Donde:  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la solución y  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío.

Si:  $d$  es la separación entre los planos eléctricos que se forman en la interfaz electrizada, se cumple:

$$V = \frac{d}{\epsilon \epsilon_0} q_d \quad (2.3)$$

Con las ecuaciones 2.1 y 2.2, podemos obtener una expresión para la tensión superficial  $\gamma$ . Dado que la condición de frontera es:  $\gamma_{(q_m=0)} = \gamma_{max}$

$$\gamma_{(q_m)} = \gamma_{max} - \frac{d}{\epsilon \epsilon_0} \frac{q_d^2}{2} \quad (2.4)$$

O su equivalente, en función al potencial.

$$\gamma_{(V)} = \gamma_{max} - \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \frac{V^2}{2} \quad (2.5)$$

Donde, la capacitancia específica (en función al área):  $C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \Rightarrow -\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2}\right)_{T,\mu} = C$

### 2.2.2 Modelo de Gouy-Chapman (Doble capa difusa): La nube iónica

El modelo de Helmholtz-Perrin no proporciona una respuesta aceptable respecto a la dependencia de la capacitancia específica  $C$  en función al potencial  $V$ . Sin embargo, el

modelo de Gouy-Chapman considera que la carga iónica se distribuye por la solución a partir de la posición dada por el plano exterior de Helmholtz. Algunos de los iones solvatados abandonan sus posiciones en la segunda fila y se mueven aleatoriamente en la solución electrolítica, el exceso de densidad de carga en la solución disminuye con la distancia a partir del electrodo. El electrodo tiene una especie de atmósfera iónica, en las cercanías del electrodo los iones solvatados son atraídos hacia la segunda fila. Además, los movimientos debido a la agitación térmica tienen una influencia comparable a las fuerzas debido a la carga del electrodo y suficientemente lejos de la solución electrolítica la densidad de carga neta es cero debido que los iones positivos y negativos son igualmente probables en cualquier región de la solución [19].

Cabe señalar que el planteamiento de este modelo implica un desarrollo matemático de cierta complejidad basada en los principios de la mecánica estadística (distribución de Maxwell-Boltzmann) [20, 21] y dado que el modelo plantea una nube iónica alrededor del electrodo, es evidente la semejanza del modelo de Gouy-Chapman con la teoría de las interacciones ion-ion presente en una solución electrolítica. En este caso las interacciones se dan entre los iones y el electrodo, siendo el electrodo la fuente del campo y la respuesta del ion, debido al campo eléctrico, no depende de cómo se produce este campo eléctrico sino de su valor en la ubicación del ion. Se llega a la conclusión que las interacciones ion-ion y ion-electrodo establecen los mismos argumentos de la teoría electrostática. Sin embargo, existen diferencias en las geometrías de los dos problemas, estas diferencias afectan el desarrollo matemático dado que la interacción ion-ion emite un campo simétrico esférico, tomando como referencia al ion central, mientras que en la interacción ion-electrodo el electrodo podría considerarse como un plano infinito respecto a las distancias a las que se

consideran las interacciones, además su campo muestra una simetría plana [22].

De esta manera la ecuación de Poisson relaciona el campo eléctrico correspondiente a una distancia  $x$  del electrodo y plantea el siguiente desarrollo matemático [23, 24]:

$$\nabla^2\psi(x) = \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.6)$$

Considerando que el potencial es constante en planos paralelos respecto al plano del electrodo, podemos evaluar el potencial en la dirección solo del eje  $x$  positivo.

Para  $n_i$  iones de tipo  $i$  por unidad de volumen, en las vecindades (muy cercanos) al electrodo, la densidad de carga se expresa [25]:

$$\rho = \sum_i n_i z_i q_e \quad (2.7)$$

Donde,  $z_i$  es el número de valencia entero positivo o negativo y  $q_e$  es la carga del electrón.

Se resuelve la ecuación 2.7 expresando las concentraciones de los iones en términos del potencial (distribución de Boltzmann), en donde el trabajo para poder llevar un ion desde el infinito a una posición en donde el potencial es  $\psi$ , viene dado por:  $z_i q_e \psi$ . Esto indica que la probabilidad de encontrar un ion en esta posición se encuentra determinado por el factor de Boltzmann y este trabajo aparece como la función exponencial de la energía [26], ecuación 2.8.

$$\frac{n_i}{n_{i\infty}} = e^{-\frac{z_i q_e \psi}{k_B T}} \quad (2.8)$$

Relacionando las ecuaciones: 2.7 y 2.8 obtenemos una expresión para la ecuación 2.6 (ecuación de Poisson).

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{q_e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i\infty} z_i e^{-\frac{z_i q_e \psi}{k_B T}} \quad (2.9)$$

La relación de la ecuación 2.9 es el punto de partida de la teoría de Debye-Hückel para electrolitos no ideales [27], donde se resuelve:  $\nabla^2\psi = 0$  usando una simetría esférica. La ecuación 2.6 de Poisson implica que los potenciales asociados a varias cargas se combinan de manera aditiva, mientras que la ecuación 2.8 de Boltzmann nos presenta una relación exponencial entre las cargas y el potencial. Al combinar las ecuaciones de Poisson y Boltzmann se introduce una inconsistencia fundamental, por lo cual la ecuación 2.9 no puede resolverse de manera explícita, salvo para ciertos casos particulares donde se establecen aproximaciones que revocan la objeción recién planteada [28, 29].

Introducimos la primera aproximación de Debye y Hückel considerando solo la situación en la cual;  $z_i q_e \psi \ll k_B T$ . En este caso la parte exponencial de la ecuación la ecuación 2.7 puede ser aproximada hasta el primer orden y la densidad de carga se expresa:

$$\rho = \sum_i n_{i\infty} z_i q_e \left(1 - \frac{z_i q_e \psi}{k_B T}\right) = \sum_i n_{i\infty} z_i q_e - \sum_i \frac{n_{i\infty} z_i^2 q_e^2 \psi}{k_B T} \quad (2.10)$$

El primer término de la ecuación (2.10) debe ser numéricamente igual a cero para preservar la electroneutralidad en el volumen de la solución.  $\sum_i n_{i\infty} z_i q_e = 0$ , luego la densidad de carga se reduce a:

$$\rho = - \sum_i \frac{n_{i\infty} z_i^2 q_e^2 \psi}{k_B T} \quad (2.11)$$

Con esta aproximación los potenciales iónicos son equivalentes por lo que la ecuación 2.11 puede sustituirse consistentemente en la ecuación 2.6.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i \frac{n_{i\infty} z_i^2 q_e^2 \psi}{k_B T} \quad (2.12)$$

Si hacemos:  $k^2 = \frac{q_e^2}{k_B T \varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_{i\infty} z_i^2$ , la ecuación 2.12 se puede expresar:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = k^2\psi(x) \quad (2.13)$$

La ecuación anterior es conocida como la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada en donde se considera al potencial  $\psi$  como una cantidad lo bastante pequeña para validar esta aproximación [30]. La ecuación 2.13 se puede resolver analíticamente para las condiciones:  $\psi_{(x=0)} = \psi_0$  y  $\psi_{(x \rightarrow \infty)} = 0$ , en donde el potencial a lo largo del eje  $x$  puede ser expresado matemáticamente, según:  $\psi(x) = \psi_0 e^{-kx}$ .

Podemos entender que las inconsistencias teóricas inherentes a la ecuación de Poisson-Boltzmann desaparecen en el límite de potenciales muy pequeños. Sin embargo, estos errores que surgen de esta inconsistencia ya no serán demasiado graves bajo las condiciones en que prevalecen muchas dispersiones coloidales, aunque el potencial  $\psi$  ya no sea pequeño. Volviendo a la ecuación 2.9 de Poisson-Boltzmann, aplicada a una interfaz plana, podemos desarrollar el resultado de Gouy-Chapman sin efectuar la aproximación de Debye-Hückel.

Multiplicando ambos lados de la ecuación 2.9 por el factor:  $2 \frac{d\psi}{dx}$

$$\left(2 \frac{d\psi}{dx}\right) \cdot \left(\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\right) = \left(2 \frac{d\psi}{dx}\right) \cdot \left(-\frac{q_e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i\infty} z_i q_e e^{-\frac{z_i q_e \psi}{k_B T}}\right) \quad (2.14)$$

Integrando ambos lados de la ecuación 2.14, obtenemos:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i\infty} e^{-\frac{z_i q_e \psi}{k_B T}} + Cte \quad (2.15)$$

La constante de integración puede ser evaluada a partir de la condición:  $\psi_{(x \rightarrow \infty)} = 0$

y en el mismo límite:  $\frac{d\psi}{dx} = 0$ , entonces.

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i\infty} \left(e^{-\frac{z_i q_e \psi}{k_B T}} - 1\right) \quad (2.16)$$

Si asumimos el electrolito en solución del tipo simétrico ( $z : z$ ). En este caso se

considera que la solución solo presenta dos tipos de iones cuyas valencias son numéricamente iguales, pero de signos opuestos. Volviendo a la ecuación 2.15.

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon \varepsilon_0} (n_{1\infty} e^{-\frac{z_1 q e \psi}{k_B T}} + n_{2\infty} e^{-\frac{z_2 q e \psi}{k_B T}}) + Cte \quad (2.17)$$

Dado que la solución es simétrica ( $z : z$ ), debe cumplirse:  $z_1 = -z_2$  y  $z = |z_1| = |z_2|$ .

Además, por condición de simetría, el número de iones  $n_{i\infty}$  (por unidad de volumen) del tipo  $z_1$  y del tipo  $z_2$  debe ser el mismo:  $n_{1\infty} = n_{2\infty} = n_{\infty}$ .

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon \varepsilon_0} (n_{\infty} e^{-\frac{z q e \psi}{k_B T}} + n_{\infty} e^{\frac{z q e \psi}{k_B T}}) + Cte \quad (2.18)$$

Con las condiciones de frontera:  $\psi_{(x \rightarrow \infty)} = 0$  y en el mismo límite:  $\frac{d\psi}{dx} = 0$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T n_{\infty}}{\varepsilon \varepsilon_0} (e^{-\frac{z q e \psi}{k_B T}} + e^{\frac{z q e \psi}{k_B T}} - 2) \quad (2.19)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = - \left( \frac{8k_B T n_{\infty}}{\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{z q e \psi}{2k_B T}\right) \quad (2.20)$$

La ecuación anterior explica la relación entre el campo eléctrico  $\vec{E}$  y el potencial  $\psi$  a cualquier distancia  $x$  del electrodo. Recordando que:  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\psi$  y  $n_{\infty}$  es la concentración de la  $i$ -ésima especie en el volumen de la solución,  $\psi$  es el potencial en un punto de la solución, exterior al electrodo, medido a una distancia  $x$ .

Dos cantidades importantes a conocer son la carga difusa total  $q_d$  en la solución y la variación del potencial en función a la distancia  $\psi(x)$ . Considerando una superficie gaussiana, que encierra a cierto volumen, la carga  $q$  encerrada en dicha superficie es proporcional al producto del campo que atraviesa, normalmente, dicha superficie (que encierra ese volumen) multiplicado por su área, ecuación 2.2. Asumiendo que el área de la superficie tiene un valor unitario, se cumple:

$$q = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\psi}{dx} \quad (2.21)$$

Sin embargo, para determinar la densidad de carga difusa total  $q_d$ , la superficie gaussiana debería extenderse desde un lugar muy cercano al electrodo  $x = 0$  donde se cumple:  $\psi_{(x=0)} = \psi_0$ , hasta algún otro lugar muy alejado dentro de la solución  $x \rightarrow \infty$  en este caso:  $\psi = 0$  y  $\frac{d\psi}{dx} = 0$ . Con estas condiciones la densidad de carga difusa  $q_d$  dispersa en la solución está sujeta a la interacción de fuerzas eléctricas y térmicas. De la ecuación 2.20 y 2.21 podemos obtener la siguiente expresión:

$$q_d = -2(2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T n_\infty)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{zq_e\psi_0}{2k_B T}\right) \quad (2.22)$$

Para poder determinar la variación del potencial en función a la distancia resolvemos la ecuación diferencial 2.20, bajo las condiciones de frontera ya establecidas y asumiendo que:  $\sinh\left(\frac{zq_e\psi_0}{2k_B T}\right) \approx \frac{zq_e\psi_0}{2k_B T}$ , se cumplirá que:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-k^*x} \quad (2.23)$$

Donde:  $(k^*)^2 = \frac{2z^2 q_e^2 n_\infty}{\varepsilon \varepsilon_0 k_b T}$

Estos resultados correspondientes al modelo de Gouy-Chapman son muy similares a los expuesto en la teoría enunciada por Debye-Hückel. Podemos interpretar la ecuación 2.23 y plantear que el potencial decae exponencialmente a medida que aumenta la distancia, desde el electrodo, tal como se puede apreciar en la figura 2.6 (izquierda).

Nos damos cuenta que;  $k^*$  y  $k$  en los modelos de Gouy-Chapman y Debye-Hückel son prácticamente lo mismo y el potencial  $\psi$  ha sido evaluado considerando un ion central. Pero que sucedería cuando en lugar del ion central hay un electrodo. En el modelo de nube iónica, la nube ha sido simulada colocando la carga total de la nube

sobre el ion central,  $-zq_e$ , a la distancia  $(k^*)^{-1}$  desde el ion central. Dada la similitud entre los dos sistemas, sería posible seguir un razonamiento similar para el electrodo y su carga difusa. Por lo tanto, la carga difusa alrededor del electrodo,  $q_d$ , se puede simular colocándola a una distancia  $k^{-1}$  desde el electrodo. En efecto se presenta una situación de placas cargadas paralelas, es decir; una carga  $-q_d = q_m$  en la placa cuando  $x \rightarrow 0$  y una carga difusa  $q_d$  a una distancia  $x = k^{-1}$ , figura 2.6 (derecha).

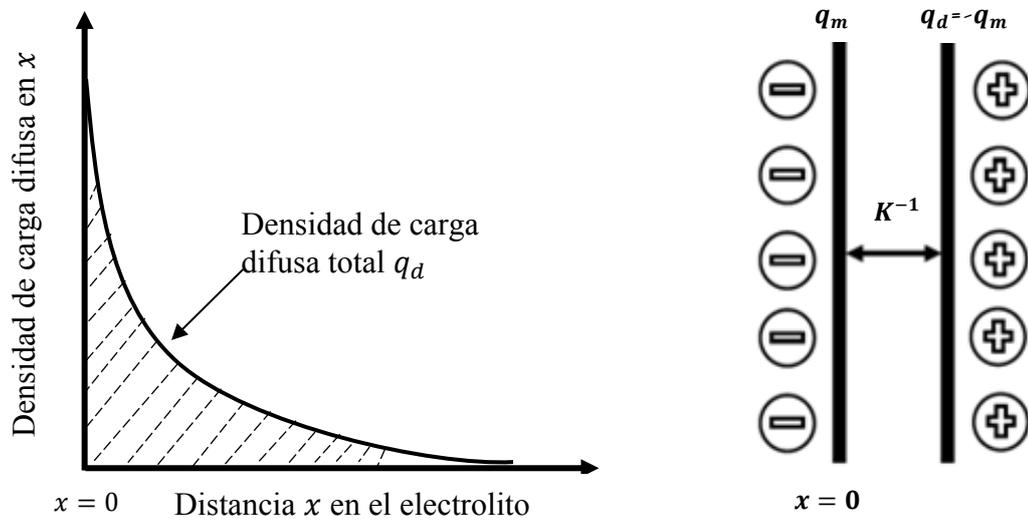


Figura 2.6. La región de la carga difusa puede ser simulada como una funda de carga  $q_d$  situada a una distancia  $k^{-1}$  desde el plano  $x = 0$ . Fuente [25]

### 2.2.3 Modelo de Stern (Iones sujetos al electrodo y otros dispersos)

La teoría de Stern consiste en eliminar la aproximación de carga puntual de la teoría de capa difusa [31]. Esto se desarrolla considerando las interacciones ion-ion, en la cual los centros de los iones no se acercan uno del otro a más de cierta distancia  $d$  con respecto al electrodo, tal como se exhibe en la figura 2.7.

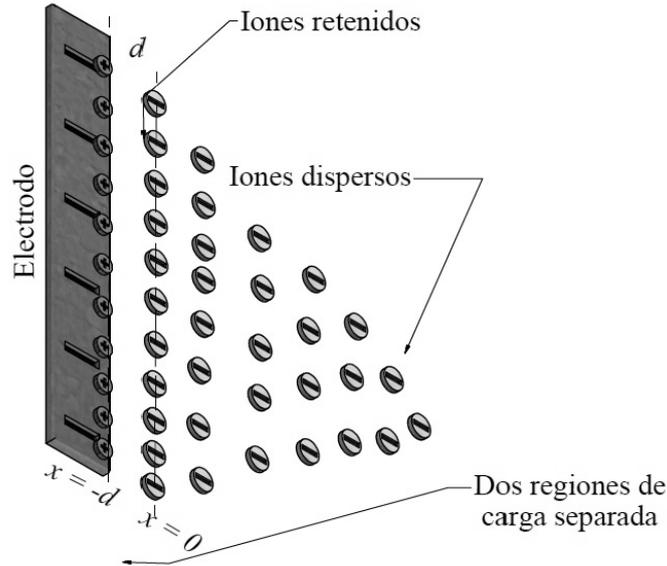


Figura 2.7. El modelo de Stern presenta una capa de iones fijada a cierta distancia del electrodo y el resto dispersado en forma de nube. Fuente [14]

Otra consideración que establece la teoría de Stern, consiste en dividir la carga  $q_s$  de la solución en dos contribuciones: Una parte de la carga se inmoviliza muy cercana al electrodo en el plano exterior de Helmholtz (carga de Helmholtz-Perrin  $q_H$ ) y el resto se dispersa de manera difusa en la solución (carga de Gouy-Chapman  $q_G$ ), se cumple:

$$q_s = q_H + q_G \quad (2.24)$$

Sin embargo, cuando las cargas se separan involucran dos caídas de potencial. Una caída de potencial desde la superficie del electrodo hasta el plano exterior de Helmholtz y otra desde este mismo plano hasta algún punto dentro del volumen de la solución, figura 2.8.

$$\psi_m - \psi_{bulk} = (\psi_m - \psi_H) + (\psi_H - \psi_{bulk}) \quad (2.25)$$

Donde,  $\psi_m$  y  $\psi_H$  son los potenciales del electrodo y el plano exterior de Helmholtz (OHP) respectivamente y  $\psi_{bulk}$  es el potencial en la mayor parte de la solución.

Este modelo implica una caída de potencial lineal, de acuerdo al modelo de Helmholtz-

Perrin desde el electrodo hasta el plano exterior de Helmholtz y una caída de potencial exponencial según el modelo de Gouy-Chapman, desde este plano exterior (OHP) hasta cierta región contenida en el volumen de la solución.

Esta separación de cargas y de regiones con diferentes potenciales produce una separación de capacitancias diferenciales.

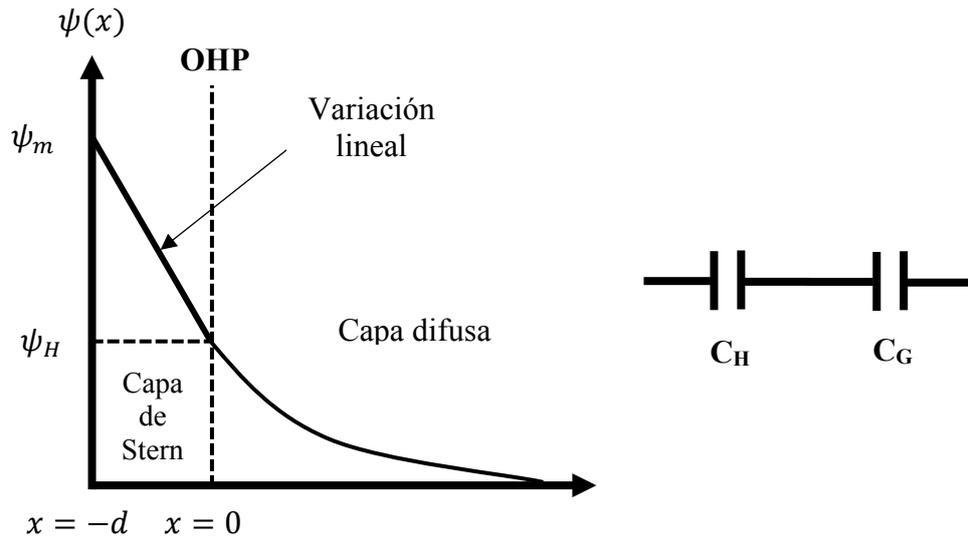


Figura 2.8. Variación del potencial de acuerdo al modelo de Stern, La capacitancia  $C$  viene dada por las Capacitancias de Helmholtz y Gouy dispuestas en serie. Fuente [14]

Podemos evaluar estas capacitancias diferenciales al analizar la diferencia de potencial a través de la interfaz, con respecto a la carga del electrodo  $q_m$ .

$$\frac{\partial(\psi_m - \psi_{bulk})}{\partial q_m} = \frac{\partial(\psi_m - \psi_H)}{\partial q_m} + \frac{\partial(\psi_H - \psi_{bulk})}{\partial q_m} \quad (2.27)$$

Dado que el total de la carga  $q_m$  en el electrodo es igual al total de la carga difusa  $q_d$ , podemos reemplazar el denominador del último término en la ecuación 2.27

$$\frac{\partial(\psi_m - \psi_{bulk})}{\partial q_m} = \frac{\partial(\psi_m - \psi_H)}{\partial q_m} + \frac{\partial(\psi_H - \psi_{bulk})}{\partial q_d} \quad (2.28)$$

Examinando cada término de la ecuación 2.28 se observa la representación del recíproco de una capacitancia en su forma diferencial, con esta consideración podemos

expresar la ecuación 2.28 de la siguiente manera:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (2.29)$$

### 2.3 Carbón

El carbón es un mineral de tipo orgánico constituido principalmente por carbono, la formación de este mineral es el resultado de la condensación gradual de la materia de plantas y animales, descompuestos parcialmente a través de millones de años (carbogénesis). Las plantas al descomponerse forman una capa llamada turba que crece aproximadamente a razón de 0,1 m a 0,5 m por cada cien (100) años. De acuerdo a su porcentaje o contenido de Carbono (C) este mineral puede clasificarse:

- Turba: Se encuentra de forma natural cuya formación se debe a la putrefacción y carbonización del material principalmente vegetal. Posee materia orgánica y alto contenido de humedad. Tiene alrededor del 55% de carbono.
- Lignito: Se origina por compresión de la turba, es el carbón que posee menor poder calorífico frente al proceso de combustión debido a su bajo contenido de carbono el cual se estima menor al 73%. Se caracteriza por presentar baja dureza y color pardo oscuro.
- Bituminoso (Hulla): Con una concentración alrededor del 84% de carbono, principalmente utilizado en las plantas de suministro de energía. Su origen es por efecto de la compresión del lignito.
- Antracita: Derivado de la transformación de la hulla, posee un contenido entre el 90% - 95% de carbono con alto poder calorífico durante la combustión, presenta características de alta dureza y es negro brillante.

Los mejores métodos que se conocen para la clasificación de carbones, dentro de varios rangos de turba a antracita, utilizan el análisis aproximado de material volátil y carbón fijo, el valor calorífico o bien el análisis de la composición final de carbono, hidrogeno y oxígeno. La tabla 2.1 muestra la clasificación del carbón según la norma ASTM, que utiliza el contenido de carbón fijo y material volátil, en base seca, para los carbones de alto rango. El contenido de carbón fijo y materia volátil usado en la clasificación ASTM es seco (sin humedad) y libre de materia mineral [32].

Tabla 2.1. Clasificación del Carbón según la norma ASTM. Fuente [32]

| Carbón             | Porcentaje de Carbono (% C) | Poder Calorífico ( $\frac{cal}{g}$ ) |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Turba              | 55,44                       | 4500 – 6000                          |
| Lignito            | 72,95                       | 6000 – 7000                          |
| Bituminoso (hulla) | 84,24                       | 7000 – 8000                          |
| Antracita          | 93,50                       | >8000                                |

### 2.3.1 Carbón Activado CA

Al igual que otros tipos de carbón forman un grupo de materiales carbonosos con una estructura química cristalino-amorfa y propiedades físicas similares a las del grafito. El carbón activado es muy poroso llegando a desarrollar áreas superficiales del orden de  $500 m^2$  a  $1500 m^2$  o inclusive superiores, por gramo de material. El área superficial varía de acuerdo a la materia prima empleada y al proceso de activación. Son las altas temperaturas, la atmósfera especial y la inyección de vapor durante el proceso de producción lo que activa al carbón y crea la porosidad dejando una esponja de esqueleto de carbón.

El término carbón activado es general y se aplica a una gama de carbones porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, en donde este

material tiene la capacidad de adsorber o retener especies químicas de otros compuestos en su superficie. Estas fuerzas de atracción son conocidas como “fuerzas de Van Der Waals”. Por lo tanto, ya que se trata de un fenómeno que ocurre en la superficie, mientras mayor área superficial disponible tenga un sólido, mejor adsorbente podrá ser. Cabe señalar que el estudio de la estructura química del carbón activado es un tema ampliamente discutido debido que no se conoce con certeza, cuál es su verdadera estructura atómica. Según los estudios realizados por Franklin sugieren que el carbón activado deriva de un tipo de carbón no-grafitizable (no puede ser convertido en grafito incluso si es calentado a 3000 °C), este carbón no grafitizable se compone de láminas gráficas desordenadas y presenta un elevado grado de microporosidad [33]. Harris et al, estudiaron la superficie del carbón activado a través de microscopia electrónica de transmisión, con aberración corregida, en donde lograron determinar que el carbón no grafitizable se compone de arreglos pentagonales y hexagonales similares a los fullerenos [34]. La evidencia experimental sugiere también que posee una estructura química similar a los fullerenos y este modelo permite entender, de manera precisa, los fenómenos de adsorción en comparación con el modelo tradicional basadas en láminas gráficas [35, 36]. La figura 2.9 describe, mediante modelado, la estructura fullerénica la cual está conformada por 16 fragmentos hexagonales y uno pentagonal ( $C_{48}H_{16}$ ). Cam et al, reportan que el uso de una estructura tipo fullereno para simular fenómenos de adsorción sobre carbón activado proporciona resultados más precisos en función a considerar estructuras gráficas. En ese sentido el uso de estructuras tipo fullereno del carbón activado es más adecuado [37].

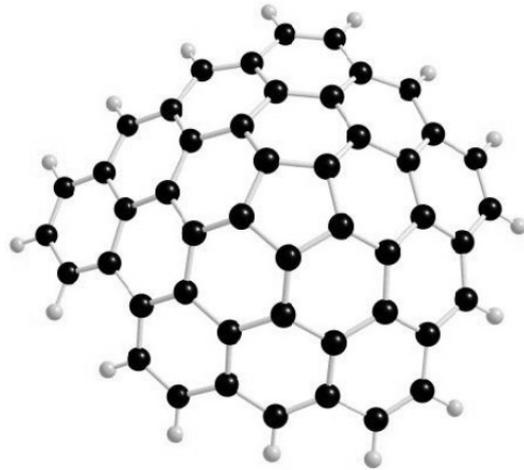


Figura 2.9. Modelo de la estructura del carbón activado. Fuente [34]

La capacidad adsorbente del carbón activado se ve favorecida por su estructura porosa e interacción con los adsorbatos polares y apolares, dado que entre los microcristales que constituyen el carbón existen espacios vacíos en la cual el área superficial de los mismos (incluido sus paredes) es elevada siendo esta la principal razón de su gran capacidad de adsorción. De acuerdo a la terminología que usa la Unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC) los poros se clasifican, de acuerdo a su tamaño según:

**Microporos:** Poros que no exceden el tamaño de 2 nm en donde ocurre, en mayor medida, la adsorción y presentan en promedio un volumen alrededor de  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

**Mesoporos:** Su tamaño es superior a 2 nm e inferior a 50 nm.

**Macroporos:** Con un tamaño promedio superior a los 50 nm y juegan un papel crucial en el proceso de adsorción transportando al adsorbato a través de los mesoporos hasta llegar a los microporos.

El proceso de activación del carbón fue estudiado y patentado por Ostrejko R. V. (1920) en donde concluye que la activación puede ser del tipo física o química [38].

### 2.3.1.1 Activación Física

Consiste en una reacción de gasificación (gas-sólido) a altas temperaturas en la cual los gases oxidantes reaccionan con los átomos de carbono formando  $CO$  y  $CO_2$ , normalmente este proceso de activación se realiza en dos pasos, la pirolisis y la reacción de pirolizado con el empleo de gases o agentes activantes [39]. Los agentes activantes empleados comúnmente son: vapor de agua, el oxígeno del aire y el dióxido de carbono, además el proceso es llevado a cabo a temperaturas que varían desde los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  en intervalos de tiempo que pueden oscilar desde los 30 minutos hasta las 12 horas [40]. La tabla 2.2 nos muestra la variación de las entalpías según la reacción de los gases oxidantes con el carbono. A pesar que el proceso de activación usando oxígeno es a primera impresión el más adecuado, dado que su entalpía corresponde a un proceso exotérmico, esto no favorece el control de la temperatura originando sobrecalentamientos localizados indeseados y haciendo que la activación no sea homogénea.

Tabla 2.2. Reacción de los agentes activantes con el carbono. Fuente [41]

| Agente activante   | Reacción                            | Entalpía de la reacción<br><i>KJ/mol</i> |
|--------------------|-------------------------------------|--|
| Agua               | $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$     | $\Delta H = +118$                        |
| Dióxido de carbono | $C + CO_2 \rightarrow 2CO$          | $\Delta H = +162$                        |
| Oxígeno            | $C + O_2 \rightarrow CO_2$          | $\Delta H = -393.5$                      |
| Oxígeno            | $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ | $\Delta H = -111$                        |

Esto hace que el  $CO_2$  y el vapor de agua sean más usados como agentes activantes debido que la reacción al ser endotérmica facilita el control de la temperatura y en consecuencia de la reacción [42].

### 2.3.1.2 Activación Química

A diferencia del proceso de activación por métodos físicos en donde es necesario una etapa de pirolizado de la materia prima, en la activación por métodos químicos esta etapa previa no es relevante ya que los agentes activantes actúan directamente deshidratando el material carbonoso que se pretende activar [43]. Generalmente es una reacción en el cual; el precursor se mezcla con un agente químico conformando una solución acuosa concentrada en donde ocurrirá el proceso de carbonización [44]. Los agentes químicos más empleados para este proceso y que han sido reportados en muchas investigaciones son: hidróxido de potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc, carbonato de potasio, hidróxido de sodio y otros nuevos agentes activantes que actúan deshidratando y oxidando el material carbonoso [45, 46]. Una de las funciones principales del agente activante al impregnarse en el precursor es ocasionar la descomposición pirolítica del material eliminando alquitranes y otros compuestos volátiles, además durante este proceso el material carbonizado se hincha resultando en un mayor desarrollo de la estructura porosa, donde el grado de impregnación (relación geométrica entre la masa del agente activante y el precursor) es uno de los parámetros de mayor relevancia en el proceso de activación química ya que determina el rendimiento del proceso y la porosidad [47]. Donde este grado de impregnación se puede medir planteando la relación que se describe en la ecuación 2.30.

$$[I]^{\circ} = \frac{w_{AA}}{w_P} \quad (2.30)$$

Donde:  $[I]^{\circ}$  es el grado impregnación,  $w_{AA}$  es la masa del agente activante y  $w_P$  es la masa del material precursor.

Otros factores involucrados en el proceso de activación química son la atmosfera y la temperatura de activación, la atmosfera a la que se somete el proceso generalmente es inerte y consiste en una corriente de nitrógeno que se hace transitar a través de la mezcla a una temperatura que oscila entre los 200 y los 1000 °C, sin embargo, dependiendo de la mezcla entre el tipo de agente activante y precursor puede utilizarse también una atmosfera oxidante en este caso el proceso de pirolización/activación se realiza entre 450 °C y 600 °C [48].

#### **2.4 Óxido de Zinc (ZnO)**

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico semiconductor tipo n II b y VI, que posee un diagrama de bandas de transición directa con un valor de banda prohibida de 3,3 eV [49, 50]. Su fórmula química es ZnO y por lo general suele encontrarse como polvo blanco poco soluble en agua y muy soluble en ácidos y/o bases diluidas, en la naturaleza suele encontrarse en la zincita o ancramita, un mineral con un contenido de hasta 80 % de ZnO, donde su color depende de las impurezas de hierro y manganeso que puedan encontrarse en su composición tornándolo de una coloración que varía desde el rojo oscuro, naranja, amarillo hasta el verde claro [51, 52].

Las fases cristalinas más conocidas del ZnO son la wurzita (estructura hexagonal), blenda de zinc (estructura cúbica) y la sal de roca (estructura cúbica). Sin embargo, la forma más estable a presión y temperatura ambiente es la fase wurzita. La figura 2.10 corresponde a la fase wurzita, en donde la diferencia de electronegatividades entre el oxígeno (esferas grandes) y el zinc (esferas pequeñas) produce un alto grado de ionicidad en su enlace, esto provoca una fuerte repulsión entre sus nubes de carga haciendo que la estructura más estable sea del tipo hexagonal. En dicha estructura los

átomos se encuentran lo suficientemente alejados con el objeto de compensar dichas repulsiones, los átomos de zinc se encuentran rodeados por un tetraedro conformado por cuatro átomos de oxígeno y viceversa [53].

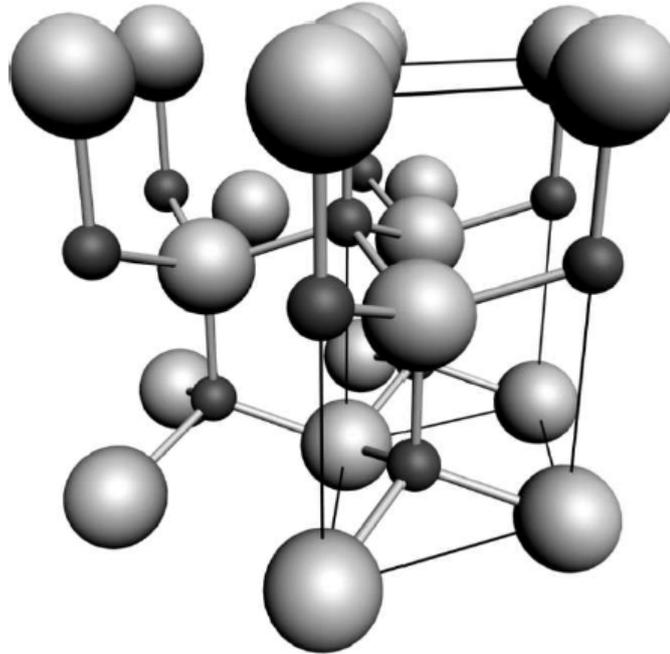


Figura 2.10. Estructura cristalina de la fase wurzita del ZnO, las esferas grandes corresponden a los átomos de oxígeno y las pequeñas a los átomos de zinc. Fuente [54]

Esta red cristalina pertenece al grupo espacial  $P63mc$ , la cual consiste de dos subredes interpenetradas y alternadas, una de átomos  $O^{2-}$  y otra de átomos de  $Zn^{2+}$  [55]. Esta coordinación tetragonal proporciona a la molécula de ZnO una polaridad la cual es responsable de muchas propiedades como la piezoelectricidad [56], polarización espontánea, propiedades piroeléctricas [57], también es un factor relevante en el crecimiento cristalino, ataque químico, generación de defectos (vacancias, intersticios), además de algunas otras propiedades relacionadas con su estructura que le confieren estabilidad térmica y química [58]. El ZnO tiene una alta energía de enlace de

excitones: 60 MeV, a temperatura ambiente, y es transparente en la región del espectro visible, las cuatro superficies más comunes en esta estructura son los planos basales polares Zn-(0001) de superficie positiva y O-(000 $\bar{1}$ ) de superficie negativa (ubicados en el eje  $c$  perpendiculares a la base de la estructura) y las caras no polares (11 $\bar{1}$ 0) y (10 $\bar{2}$ 0) con el mismo contenido de átomos de Zn y O, estas caras polares presentan diferentes propiedades físicas y químicas [59]. Además, la cara O-(000 $\bar{1}$ ) es ligeramente diferente en su configuración electrónica con respecto a las otras caras, las superficies polares y las caras (1010) son estables. Empero la superficie (11 $\bar{2}$ 0) es menos estable exponiendo un mayor nivel de rugosidad superficial que sus contrapartes esto origina la polaridad inherente del ZnO, en donde la coordinación tetraédrica del compuesto es un indicador común del tipo de unión covalente con hibridación  $sp^3$ . Sin embargo, el enlace Zn-O también posee carácter iónico por lo cual el ZnO se encuentra en el límite de ser clasificado como un compuesto iónico o covalente [60].

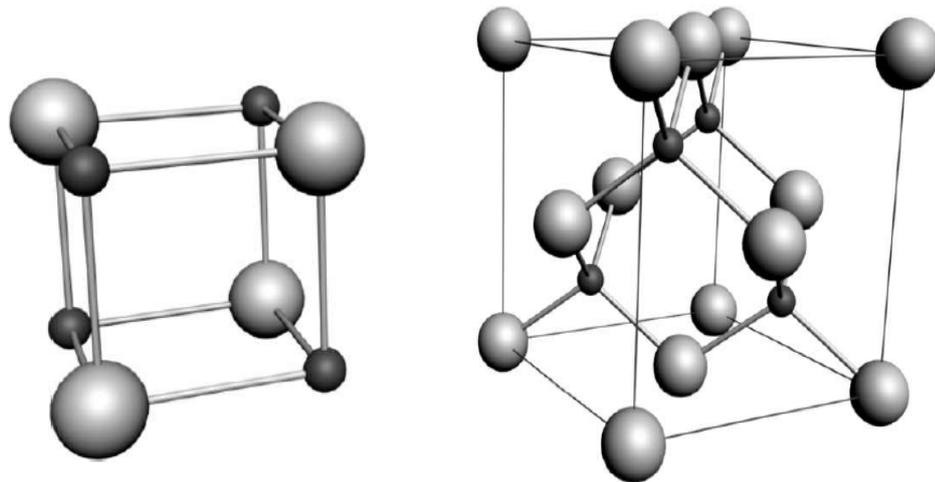


Figura 2.11. Estructura cristalina de la sal de roca (izquierda) y blenda de zinc (derecha) las esferas grandes corresponden a los átomos de oxígeno y las pequeñas a los átomos de zinc. Fuente [54].

Para la fase wurzita se ha determinado que los parámetros de red, de su estructura cristalina son:  $a = 3,2495 \text{ \AA}$  y  $c = 5,2069 \text{ \AA}$  y las posiciones atómicas se encuentran en  $Zn = (1/3, 2/3, 0)$  y  $O = (1/3, 2/3, u)$ , donde  $u$  es un parámetro que nos expresa en qué medida un átomo, de la estructura cristalina, es desplazado por otro del mismo tipo a lo largo del eje  $c$ . Para una estructura ideal del tipo wurzita el radio axial  $c/a$  y el parámetro  $u$  se relacionan mediante:  $uc/a = (3/8)^{1/2}$ , donde;  $c/a = (8/3)^{1/2}$  y  $u = 3/8$ . En una estructura cristalina real existe cierta desviación respecto a la estructura ideal, en la cual los parámetros  $c/a$  y  $u$  cambian sus valores manteniendo cuasi constante las distancias tetraédricas en la red cristalina. Experimentalmente se determinan los rangos de valores para  $u = 0,3817 - 0,3856$  y  $c/a = 1,593 - 1,6035$  [61].

Otras fases del ZnO son la sal de roca y la blenda de zinc, la figura 2.11 exhibe ambas estructuras cristalinas en donde la sal de roca tiene una estructura cúbica que corresponde a una fase metaestable, obtenida experimentalmente a altas presiones (9.0 – 9.5 GPa) la cual no puede ser estabilizada por crecimiento epitaxial [62]. La estructura del ZnO en la fase blenda de zinc es estabilizada solo por crecimiento sobre sustratos de estructura cúbica y según estudios se ha determinado el valor de su constante de red  $4,47 \text{ \AA}$  [63].

#### 2.4.1 Parámetros y propiedades físicas del ZnO

Adicionalmente al estudio de las estructuras cristalinas del ZnO los parámetros físicos básicos son expuestos en la tabla 2.3, precisando que existen incertidumbres respecto de ciertos valores. Citamos el caso del ZnO tipo p, señalando que no se han realizado suficientes estudios para determinar con precisión la movilidad de los huecos y la masa efectiva. Solo se ha determinado que el elemento más usado como dopante ha sido el nitrógeno [64, 65], aunque también se ha intentado dopar con otros elementos pertenecientes al grupo V como el arsénico y el fósforo [66, 67]. Sin embargo, se ha conseguido obtener un diodo basado en la homounión p-n de ZnO con una emisión azulada muy débil [68], otras emisiones han sido obtenidas con diodos basados en heteroestructuras p-n, donde el material tipo n es el ZnO y el tipo p otro semiconductor, en este caso uno de los mejores resultados se obtiene con la estructura AlGaIn:Mg/ZnO crecida sobre sustratos de SiC [69]. Los valores de conductividad térmica se encuentran fluctuando en un intervalo y esto puede ser debido a la influencia de los defectos tales como dislocaciones [70]. A medida que se adquiera mayor control respecto de los defectos del material la precisión, para los valores de la movilidad de los portadores, mejorará significativamente [71].

#### 2.4.2 Estructura de bandas del ZnO (geometría hexagonal)

La estructura de bandas de un compuesto semiconductor está relacionada con sus propiedades. El estudio de la estructura de bandas se realiza a través de mediciones espectroscópicas y cálculos teóricos en donde ambos estudios son independientes pero complementarios [73], un conocimiento preciso acerca de la estructura de bandas determinará la posible utilidad de los semiconductores en diversas aplicaciones.

Tabla 2.3. Parámetros físicos básicos del ZnO. Fuente [72]

| Parámetro Físico   | Valor  |
|--|--|
| Parámetro de Red (300 K)   | 0,32495 nm   |
| $a_0$  | 0,52069 nm   |
| $c_0$  | 1,602 (1,633 considerando una estructura hexagonal   |
| $a_0/c_0$  | ideal)   |
| $u$  | 0,345  |
| Densidad   | 5,606 g/cm <sup>3</sup>  |
| Fase Estable (300 K)   | Wurzita  |
| Temperatura de fusión  | 1975 °C  |
| Conductividad térmica  | 0,6; 1,0 – 1,12  |
| Coefficiente Lineal de expansión (/°C)                             | $a_0 = 6.5 \cdot 10^{-6}$<br>$c_0 = 3.0 \cdot 10^{-6}$   |
| Constante dieléctrica estática                                     | 8,656  |
| Índice de refracción   | 2,008 – 2,029  |
| Ancho de banda prohibida   | 3,37 eV  |
| Concentración intrínseca de portadores de carga                    | $<10^6 \text{ cm}^{-3}$ (máxima densidad de electrones en dopado tipo n $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ; máxima cantidad de huecos en dopado tipo p $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) |
| Energía de enlace de excitones                                     | 60 MeV   |
| Masa efectiva del electrón   | 0,24   |
| Movilidad Hall de electrones (300K) para baja conductividad tipo n | 200 cm <sup>2</sup> /Vs  |
| Masa efectiva de huecos  | 0,59   |
| Movilidad Hall de huecos (300K) para baja conductividad tipo p     | 5 – 50 cm <sup>2</sup> /Vs   |

U. Rossler determinó teóricamente la estructura de las bandas de energía para el ZnO hexagonal, a lo largo de los ejes principales de simetría de la zona de Brillouin, utilizando el método de las funciones de Green [74], sin embargo, también se han estudiado otros métodos tales como: aproximación de densidad local (LDA), aproximación GW (GWA), aproximación WP (WPA) [75, 76]. En la figura 2.12 se muestra la estructura de bandas del ZnO hexagonal a lo largo de las líneas de alta simetría en la zona de Brillouin. Tanto el máximo de la banda de valencia como el mínimo de la banda de conducción se producen en el punto  $rk = 0$  indicando que el ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa, el ancho de banda prohibida determinado a partir de este cálculo es 3,77 eV, que se correlaciona razonablemente con el valor experimental de 3,4 eV. Por otro lado, el ancho de banda prohibida determinado a partir de los cálculos estándar por el método LDA es sólo  $\sim 3$  eV lo que muestra la mejora significativa del método SIC-PP en comparación con los resultados del método estándar LDA [77].

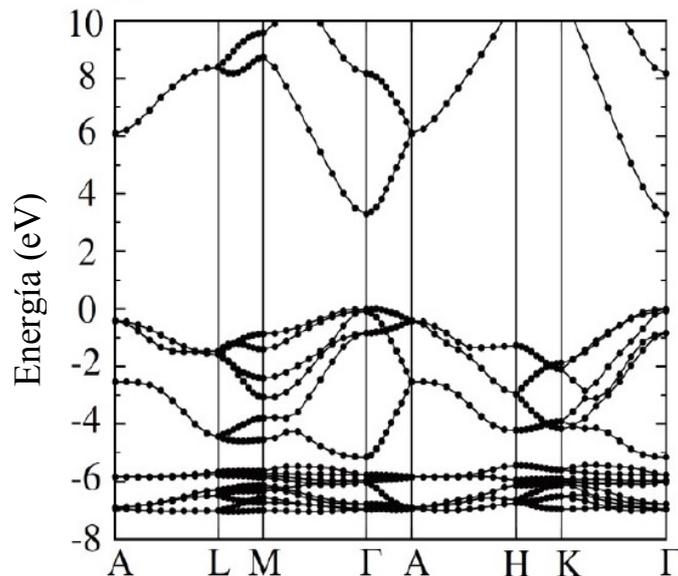


Figura 2.12. Diagrama de bandas del ZnO tipo wurzita (teórico). Fuente [54]

Langer y Vesely (1970) utilizaron la medición de fotoemisión de rayos X inducida con el objetivo de determinar los niveles de energía de electrones internos en la molécula de ZnO [78]. Powell et al (1971) hicieron mediciones de fotoemisión ultravioleta del ZnO hexagonal en condiciones de vacío [72]. Mientras que Ley et al (1974) presentaron los espectros de fotoemisión de rayos X correspondiente a la banda de valencia de 14 semiconductores considerando en este grupo al ZnO hexagonal [79]. Los resultados lograron demostrar que los cálculos teóricos de las estructuras de bandas en combinación con los espectros de fotoemisión de rayos X proporcionaron un enfoque adecuado para comprender la estructura de bandas de los semiconductores. Según los estudios realizados hasta el momento, se ha alcanzado cierta coherencia entre el cálculo teórico y experimental para la estructura de bandas de energía de un gran número de semiconductores, entre ellos el ZnO [80].

#### 2.4.3 Síntesis de nano estructuras de óxido de zinc

Uno de los materiales con el mayor número de tipos de nanoestructuras sintetizadas en laboratorio es el óxido de zinc, la metodología en la producción de estas estructuras constituye un estudio sistemático de los métodos de síntesis entre los cuales destacan: Métodos de transporte en fase gaseosa, como la deposición física de vapor (physical vapour deposition, PVD), deposición química de vapor (chemical vapour deposition, CVD), deposición metal-orgánica de vapor (metal organic chemical vapour deposition, MOCVD), epitaxia de haces moleculares (molecular beam epitaxy, MBE) y deposición por láser pulsado (pulsed laser deposition, PLD), entre otros [81]. Otros métodos basados en reacciones en solución acuosa, como la electrodeposición (electrodeposition, EP), deposición en baño químico (chemical bath deposition, CBD)

y crecimiento hidrotermal. La figura 2.13 muestra diferentes tipos de nanoestructuras obtenidas a partir de diversos métodos de síntesis por evaporación térmica del ZnO en polvo tales como la deposición física y/o química de vapor en donde las especies gaseosas son generadas por evaporación térmica, reducción o algún otro tipo de reacción química. Las especies son transportadas y condensadas sobre la superficie de un sustrato situado en una zona donde la temperatura es menor que la temperatura usada para generar estas especies gaseosas.

Cabe señalar que en el caso de la deposición química se utiliza un agente de transporte que reaccionan químicamente con el material fuente para luego, al llegar a la zona de cristalización vuelve a producir reacciones químicas, estableciéndose un proceso cíclico [82].

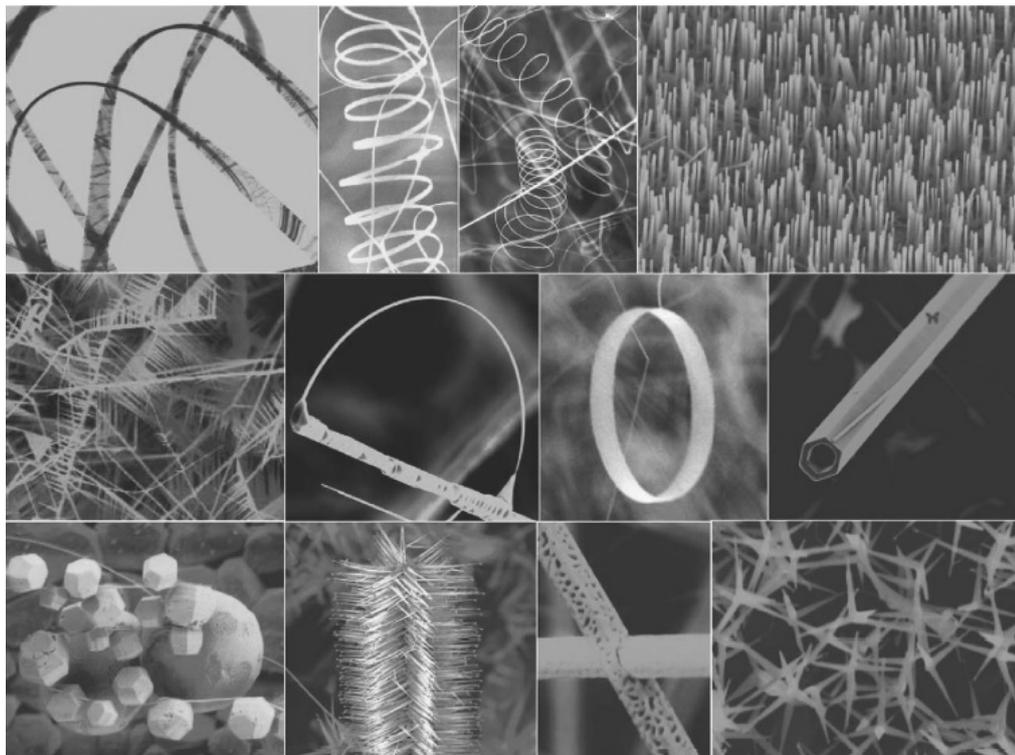


Figura 2.13. Nanoestructuras de óxido de zinc sintetizadas por evaporación térmica de polvo de ZnO. Fuente [60]

#### 2.4.4 Síntesis de nanoestructuras en solución acuosa.

Las nanoestructuras sintetizadas en fase gaseosa poseen mejor calidad cristalina que las estructuras sintetizadas en fase líquida, sin embargo; el crecimiento llevado a cabo en solución posee varias ventajas en término de costos, consumo energético, simplicidad en la técnica de obtención de nanoestructuras y sobre todo por el empleo de bajas temperaturas (60 – 100) °C durante el crecimiento y formación cristalina lo cual lo hace adecuadamente factible para ser usado con sustratos flexibles y orgánicos [51]. Los precursores empleados en fase líquida disponen de una mejor concentración y homogeneidad respecto a la fase gaseosa especialmente cuando se requiere condiciones de alto vacío para la formación cristalina y bajo ciertas condiciones la tasa de crecimiento es más rápido [83]. A pesar de las diversas ventajas del crecimiento cristalino de nanoestructuras en fase líquida se encuentran algunas desventajas, dado que esto se produce a temperaturas por lo general menores a 100 °C en donde las unidades de crecimiento pueden no tener la suficiente energía crítica para difundirse a través de la superficie y ocupar adecuadamente los sitios de la red cristalina, obteniéndose defectos tales como intersticios y vacancias dentro de la red los cuales pueden ser eliminados con un proceso postratamiento [84]. El ZnO es un compuesto especialmente adecuado para el crecimiento en solución y se han reportado diversas investigaciones en la obtención de nanoestructuras tales como: nanorods, nanowires [85], nanospikes [86], nanocolumns [87], nanobelts [88], nanotubes [89], etc. Siendo las de mayor relevancia los nanorods por su aplicación práctica [90]. Los principios fisicoquímicos que explican el crecimiento en solución son fundamentales para entender el proceso de formación de la estructura cristalina en la síntesis del ZnO. En términos generales se puede describir a la cristalización como un proceso en donde se

lleva a cabo un cambio de fase, el cual se puede dar del estado sólido, líquido o vapor a sólido; el crecimiento sólido – sólido no son muy empleados para el crecimiento de cristales a excepción de ciertos metales y aleaciones metálicas, mientras que las transformaciones líquido – sólido y vapor – sólido son de mayor importancia en el crecimiento de cristales y dan lugar a una gran variedad de técnicas experimentales [91]. Cuando el cristal se encuentra en equilibrio termodinámico, con su fase madre, la energía libre adquiere un valor mínimo y no se produce ningún crecimiento cristalino. Para poder distorsionar este equilibrio e inducir al crecimiento cristalino es necesario variar ciertos parámetros relacionados intrínsecamente con el proceso tales como la temperatura del sistema, presión, pH, potencial químico, potencial electroquímico, etc. La secuencia básica en la formación de un cristal, desde una fase desordenada, queda determinada por tres pasos: sobresaturación, nucleación y crecimiento cristalino [92].

El primer paso para obtener un crecimiento cristalino en fase líquida es sobresaturar la solución, la cual debe mantenerse durante el crecimiento del cristal. Sin embargo, tener una solución sobresaturada no es suficiente para iniciar la cristalización. La formación de embriones o núcleos con un número mínimo de partículas sólidas presentes en la solución, a menudo llamados centros de cristalización en una etapa conocida como nucleación, es un requisito previo [93]. La nucleación es la formación de aglomeraciones o amontonamientos de átomos, moléculas o iones que constituyen la nueva fase, en pequeñas zonas, separadas en el interior de la antigua fase. Estas aglomeraciones conformadas por distintas cantidades de partículas se llaman clúster o embriones, algunos clústeres formados crecen, incrementan su volumen mientras que otros se disuelven formando parte de la solución [94].

Este proceso de nucleación se puede producir de manera espontánea, en función a las condiciones de la fase matriz, o puede ser inducida artificialmente. Gibbs fue el primero en entender que la formación de pequeñas agrupaciones de clústeres de cierto tamaño crítico es un requisito previo para el desarrollo de un cristal macroscópico [95].

La sobresaturación requerida se puede lograr por enfriamiento y/o evaporación o por la adición de un precipitante. La figura 2.14 muestra, en resumen, las investigaciones realizadas por Meirs e Isaac respecto a la relación entre la sobresaturación y la cristalización espontánea, la gráfica exhibe la evolución de la concentración en función de la temperatura dividida en tres zonas claramente diferenciadas correspondientes a las regiones I, II y III [96]. La línea continua inferior indica la solubilidad normal de la sal en análisis, mientras que la concentración y la temperatura están representadas por la línea discontinua (superior) que generalmente se conoce como la curva de sobresaturación [97]. Esta curva no define la curva de solubilidad y su posición en el diagrama dependerá del grado de agitación de la solución, así como de otros factores relacionados. Las tres zonas se definen de la siguiente manera:

- I. Zona de sobresaturación estable, en esta zona es imposible el crecimiento cristalino.
- II. Zona metaestable, en donde el crecimiento cristalino de forma espontánea es improbable, sin embargo, se puede añadir una semilla del cristal y se puede inducir al crecimiento.
- III. Zona sobresaturada, inestable o lábil, en esta zona es probable el crecimiento cristalino.

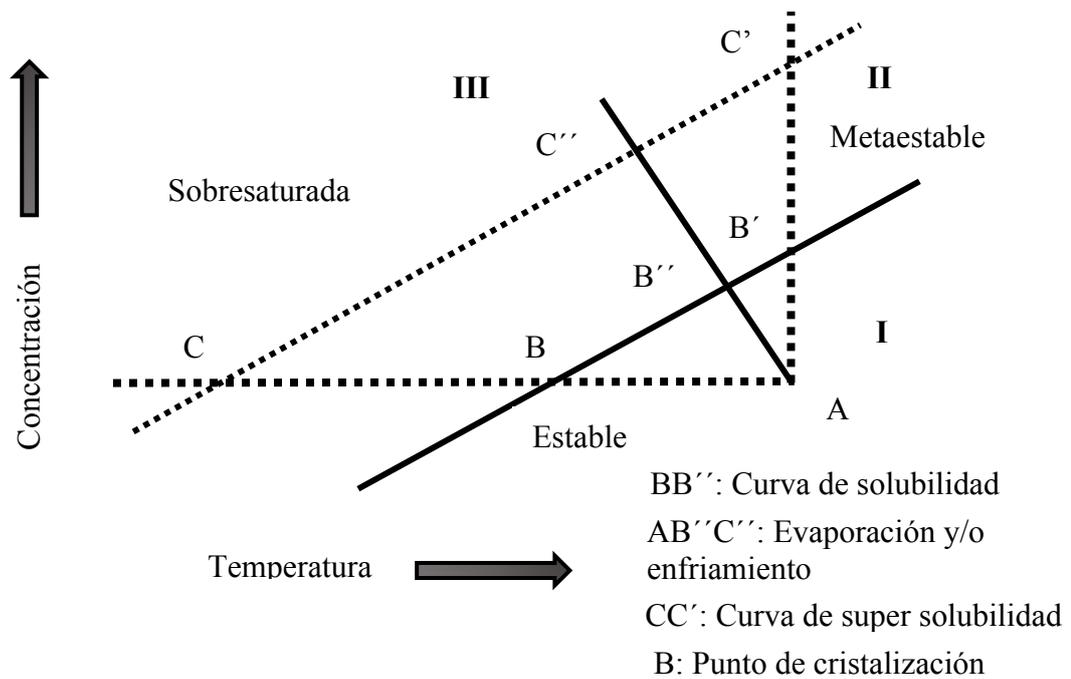


Figura 2.14. Curva de solubilidad de una sustancia. Fuente [96]

En general podemos clasificar a la nucleación en dos etapas: primaria y secundaria, donde la nucleación primaria es aquella en la cual el origen de la nueva fase sólida no está condicionado ni influenciado por la presencia de la fase sólida que se origina, esto puede entenderse en términos prácticos que la nucleación ocurre en una disolución totalmente limpia; es decir, libre de cualquier tipo de partículas de la fase sólida o de partículas extrañas a la fase sólida en formación. Podemos determinar dos tipos de nucleación dependiendo si las partículas extrañas a la fase sólida, en la disolución, participan o no de este proceso y puede ser nucleación homogénea y heterogénea [98, 99].

## **CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3.1 Técnicas de Caracterización.**

El proceso de fabricación de electrodos con película delgada de carbón activado para aplicaciones en desionización capacitiva sugiere una serie de procedimientos, en los cuales se han incorporado diversos métodos, cabe señalar que para poder determinar que método es mejor o que electrodo posee mayor calidad, dada la aplicación y los objetivos deseados, es necesario analizar y evaluar sus características en función al método aplicado bajo consideración de los parámetros físico-químicos que estos presenten. Dichas evaluaciones permitirá determinar de manera cuantitativa y/o cualitativa las características más importantes como el tipo de geometría del electrodo o el composite, la morfología de su superficie, el valor de su capacidad eléctrica como parámetro clave en el proceso de almacenamiento de carga, los rangos de porosidad de la película delgada que determinan como ocurren los fenómenos de transporte en el proceso de adsorción, el valor de la resistencia de lámina que permite conocer en qué orden de magnitud disminuye la conductividad del sustrato al aplicarse una película delgada de otro material adsorbente. Todas estas características, anteriormente mencionadas, incluyen técnicas de análisis que ya han sido estudiadas y aplicadas en muchas investigaciones, en donde la formulación de los principios teóricos se describe a continuación.

### 3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una de las herramientas de caracterización más importantes para el análisis de las estructuras cristalinas de ciertos materiales. Esta técnica se basa en el análisis de la interferencia constructiva de los rayos X cuando son dispersados por los átomos de un cristal debido al ordenamiento periódico de los mismos [100]. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, el cristal se comporta como una rejilla tridimensional, de tal manera que los átomos se comportan como rejillas de difracción para la onda incidente. Esto se debe principalmente a que las longitudes de onda de los rayos X están dentro del rango de las distancias interatómicas de un cristal y por lo tanto estas ondas pueden experimentar fenómenos de difracción al incidir sobre él. Los principios básicos de esta técnica se fundamentan en la Ley de Bragg, la cual expresa la condición necesaria y suficiente para que exista la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por ciertos planos cristalinos paralelos, tal como se puede observar en la figura 3.1.

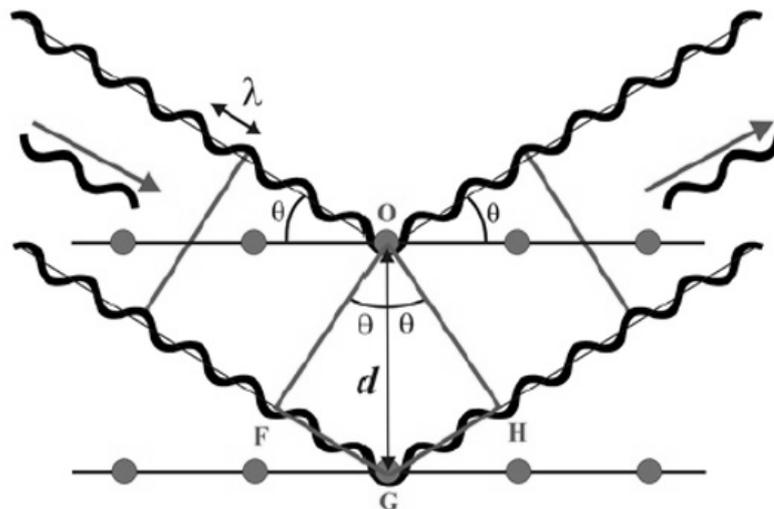


Figura 3.1. Dispersión de rayos X debido a dos planos cristalinos paralelos. Fuente [101]

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

Podemos expresar, matemáticamente, la ley de Bragg mediante la ecuación 3.1, donde:  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado y  $d$  es la distancia interplanar, correspondiente a los planos cristalinos de una misma familia  $d = d(h, k, l)$  siendo  $h, k, l$  los índices de Miller que describen y definen la estructura cristalina. Para una dirección del haz incidente con respecto al cristal, se producirán un haz difractado como consecuencia de la interferencia constructiva de las ondas dispersadas por la familia de planos, para las cuales la ley de Bragg es válida, formándose de esta manera el patrón de difracción. Como el ángulo  $\theta$  del haz difractado cumple la ley de la reflexión, también se le denomina (relativamente incorrecta) haz reflejado. Dentro de la teoría de difracción de cristales, los planos cristalinos son estudiados en el espacio real mientras que los puntos o picos de difracción se estudian en el espacio recíproco [102].

### 3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra, éstos penetran y se difunden en el material formando un volumen de interacción que presenta geometría lobular. La profundidad de penetración de este volumen depende de la energía de los electrones incidentes, además del número atómico y la densidad del material de interacción [103].

Durante el proceso de difusión los electrones primarios pueden interactuar como partículas individuales con los átomos de la muestra de manera elástica o inelástica. En los procesos elásticos los electrones primarios no pierden energía durante la

interacción, es decir; conservan su energía cinética. Esto ocurre cuando los electrones primarios son retro-dispersados por la superficie de la muestra debido a las colisiones que estos experimentan con los núcleos atómicos del material. El ángulo de dispersión de estos electrones suele ser relativamente elevado, entre 90 - 180°. Sin embargo; en la interacción inelástica los electrones primarios entregan a la muestra una parte de su energía, dando lugar a la excitación de los átomos que contiene el material, este tipo de excitación puede generar la emisión de diferentes señales provenientes del material como: electrones secundarios, electrones de Auger, rayos X y cátodo luminiscencia. La figura 3.2 muestra esquemáticamente el proceso de interacción cuando un haz de electrones incide sobre una muestra cristalina [104].

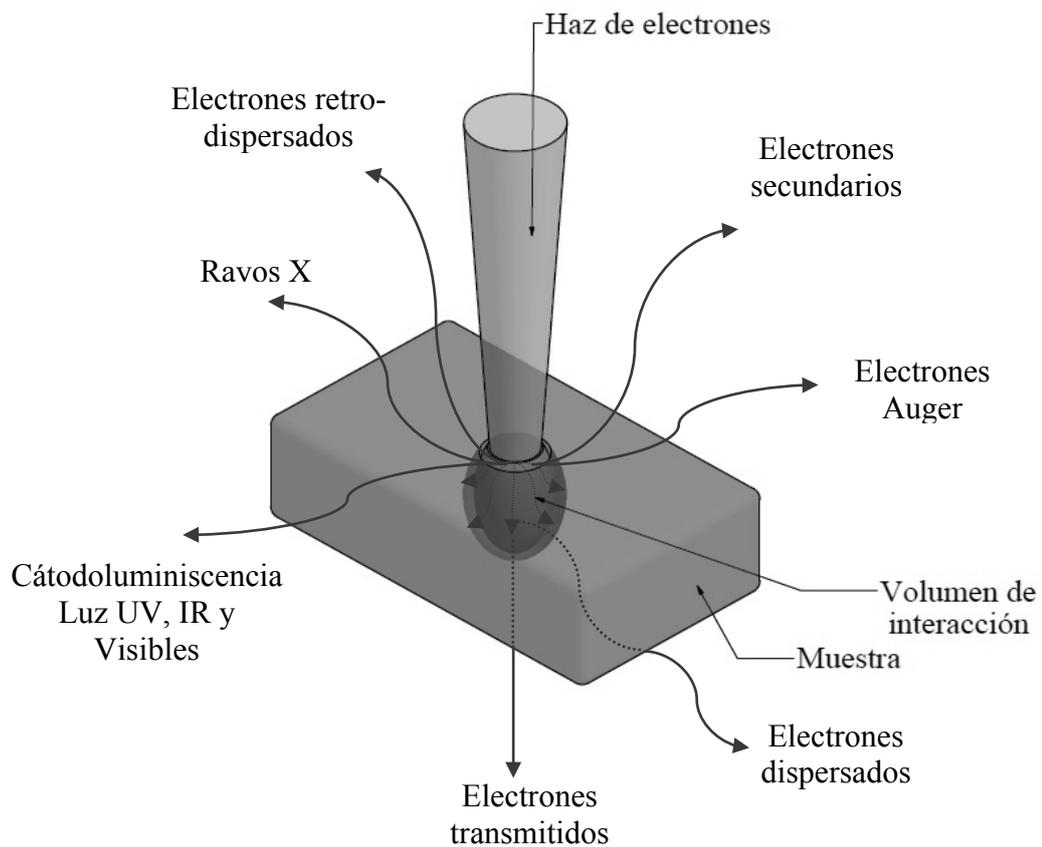


Figura 3.2. Señales que pueden generarse cuando un haz de electrones incide sobre un material cristalino. Fuente [103]

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una de las técnicas de mayor versatilidad a la hora de inspeccionar y analizar las propiedades morfológicas y/o la composición química de muestras a escala nanométricas y micrométricas (EDS). Esto se debe a que el microscopio electrónico aprovecha la pequeña longitud de onda que posee un haz de electrones para obtener mayor resolución que los microscopios ópticos, los cuales usan luz visible como fuente de radiación. De acuerdo con la ecuación de Abbe, ecuación 3.2, la resolución  $r$  de un microscopio depende directamente de la longitud de onda de la fuente de iluminación y puede ser expresada matemáticamente según la expresión:

$$r = 0,612 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.2)$$

Donde;  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de radiación y  $NA$  la apertura numérica. La apertura numérica es un número adimensional que caracteriza el rango de ángulos para los cuales el sistema capta luz. Para el caso de los microscopios electrónicos  $NA$  se encuentra en un rango relativamente pequeño ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$ ) en comparación con los microscopios ópticos convencionales que utilizan luz donde  $NA$  es mayor que 1,4 [105].

En el caso del microscopio electrónico la longitud de onda asociada a un electrón acelerado, por una diferencia de potencial  $V$ , puede ser estimada de acuerdo a la relación De Broglie la cual se plantea en la ecuación 3.3 y viene definida por la siguiente expresión:

$$\lambda = \left(\frac{h}{p}\right) = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e V}} \quad (3.3)$$

Donde;  $h$  es la constante de Planck,  $p$  el momento lineal de los electrones,  $m_e$  y  $e$  son la masa y la carga del electrón, respectivamente. Debido a que en el microscopio de

barrido el haz de electrones suele ser acelerado por voltajes entre (0,2 – 30) kV, estos equipos pueden alcanzar una resolución teórica del orden de las decenas de nanómetros.

En el SEM se utilizan los electrones secundarios como la señal principal para la formación de imagen, estos electrones se generan debido a la ionización que experimenta la muestra al interactuar de manera inelástica con los electrones primarios provenientes del haz. Los electrones secundarios poseen energías menores a 50 eV, porque provienen de las zonas más cercanas a la superficie del material; por lo tanto, estos electrones proporcionan información de alta resolución en referencia a la topografía de la superficie de la muestra [106].

La figura 3.3 muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. De forma general, en un microscopio electrónico el haz de electrones se suele generar por emisión termoiónica o por emisión de campo a partir de un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>). En la emisión termoiónica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada T, para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción ( $\Phi$ ) del cátodo y pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo; por otra parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Los equipos que usan esta tecnología, denominados Field Emisión Gun Scanning Electron Microscopes (FEG-SEM), aprovechan esta condición para alcanzar una eficiencia y

rendimiento de emisión muy elevados.

Una vez generado el haz de electrones, este se acelera mediante una diferencia de potencial presente en la columna del microscopio y posteriormente se focaliza por medio de un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) ubicadas a lo largo del recorrido del haz. Estos equipos requieren trabajar en alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  torr) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire. Para realizar el barrido del haz sobre la muestra estos microscopios suelen utilizar bobinas magnéticas que se encargan de realizar la deflexión del haz en las direcciones  $X$  e  $Y$  sobre la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios emitidos son recolectados por un detector, esta señal se amplifica y posteriormente se procesa como señal de video para formar la imagen. En estos equipos, la recolección y el procesamiento de la señal se encuentran sincronizados con el barrido del haz sobre la muestra, de tal manera que la imagen se construye punto por punto [107].

### 3.1.3 Método de Van Der Pauw (4 puntas).

Uno de los métodos más utilizados para determinar la medida de la resistividad en películas, es el método de van der Pauw [108]. Si bien la muestra puede ser de forma arbitraria, se recomienda que tenga una de las formas simétricas que se muestran en la figura 3.4. Adicionalmente, la forma de la muestra requiere de algunas condiciones: el espesor debe ser aproximadamente constante y pequeño respecto a su extensión, debe estar libre de huecos o imperfecciones en su interior y los contactos deben estar ubicados en los bordes de la muestra siendo lo más pequeño posible (tratando de evitar la resistencia por contacto).

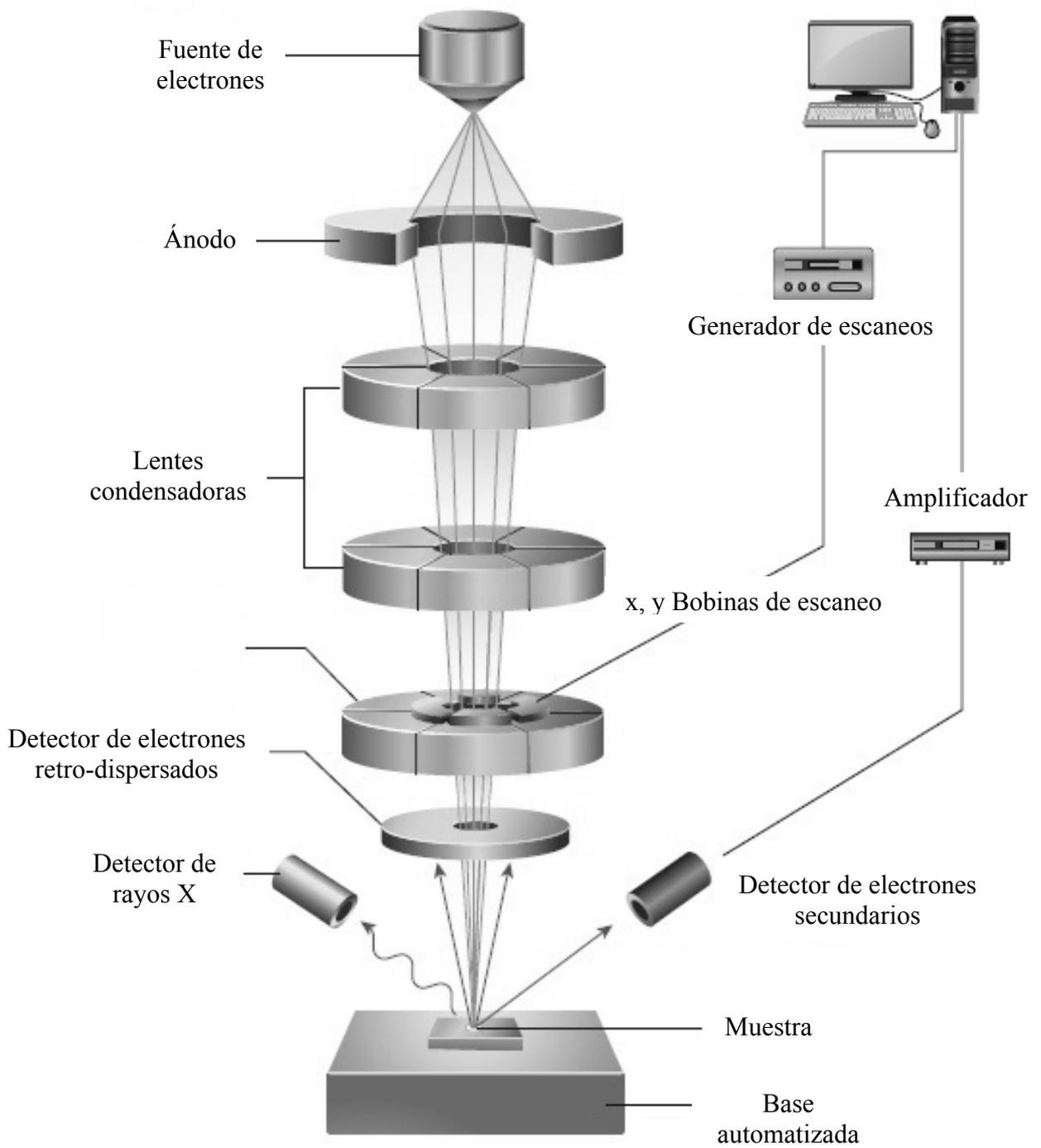


Figura 3.3. Diagrama de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Fuente [103]

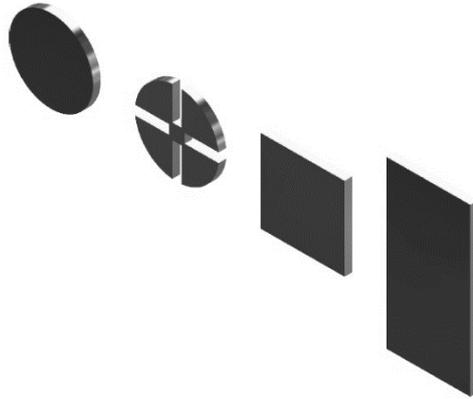


Figura 3.4. Formas simétricas de las muestras para aplicación del método de Van Der Pauw, según la secuencia: circular, trébol, cuadrada y rectangular. Fuente [109]

Otra condición muy importante para emplear este método es que los cuatro contactos sean óhmicos [109], esto significa que la corriente que circula a través de los contactos sea proporcional al voltaje aplicado en ellos. La figura 3.5 representa una muestra de forma arbitraria y espesor  $d$  con cuatro contactos puntuales en los bordes A, B, C y D (consecutivos). Se define la resistencia  $R_{AB,CD}$  como la diferencia de potencial entre los puntos D y C,  $V_D - V_C$ , dividida entre la corriente que entra por el contacto A y sale por el contacto B. De manera análoga, se define la resistencia  $R_{BC,DA}$ .

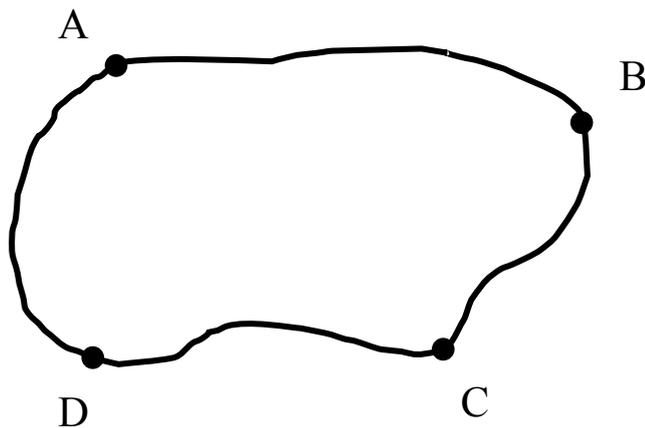


Figura 3.5. Representación de una muestra de geometría arbitraria. Fuente [110]

La resistividad  $\rho$  de la muestra se puede encontrar de la siguiente relación:

$$e^{\frac{-\pi R_{AB,CD}d}{\rho}} + e^{\frac{-\pi R_{BC,DA}d}{\rho}} = 1 \quad (3.4)$$

Definiendo una función auxiliar  $f$ , llamada factor de geometría, que depende de la razón  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  (asumiendo que  $R_{AB,CD} \geq R_{BC,DA}$ ), se obtiene  $\rho$  a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} - R_{BC,DA})}{2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (3.5)$$

Este factor geométrico es un factor de corrección debido a la asimetría de la muestra. En el caso en que la muestra fuera simétrica, es decir que  $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ ,  $f = 1$ . El valor de  $f$  se puede determinar de la relación:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right\} \quad (3.6)$$

$$\frac{\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} - 1}{\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} + 1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right\} \quad (3.7)$$

#### 3.1.4 Voltamperometría Cíclica (VC).

La Voltamperometría es una técnica electroanalítica empleada en el estudio de la cinética de los electrodos en la cual la corriente que circula es monitoreada a medida que cambia el potencial del electrodo, también es usada para determinar la concentración de las especies químicas que se encuentran presentes en la solución. Debemos señalar que los electrodos que varían su potencial de manera ligera al paso de la corriente se clasifican como electrodos no polarizables mientras los electrodos que tienen un potencial con una fuerte dependencia de la corriente serán clasificados como electrodos polarizables. El criterio de polarizabilidad está íntimamente ligado a

la densidad de corriente de intercambio en donde; una baja polarizabilidad es debido a una alta densidad de corriente de intercambio y viceversa, esta es la razón por la cual se utilizan en electroquímica los electrodos de calomel y/o Ag/AgCl como electrodos de referencia porque son altamente no polarizables [111].

Uno de los principios de mayor relevancia de la voltamperometría es la voltamperometría cíclica y podría ser considerada como una de las técnicas electroanalíticas más versátiles para el estudio de las especies electroactivas, ya que permite identificar con facilidad los potenciales de oxidación y reducción lo cual hace que sea muy empleada en diversas ramas de la ciencia tales como: bioquímica, química orgánica e inorgánica, electrosíntesis, entre otras. Con normalidad el primer análisis que se realiza en un estudio electroquímico de un compuesto determinado es la voltamperometría cíclica ya que de este análisis se puede obtener información del proceso redox en un intervalo muy amplio de potencial [112].

Para efectuar el análisis de un determinado compuesto usando la técnica de voltamperometría cíclica se necesita de dos elementos: un potencióstato y una celda electroquímica [113].

El potencióstato, es un dispositivo para realizar diversos ensayos electroquímicos donde ocurren reacciones del tipo redox, estos ensayos pueden ser: Voltamperometría cíclica, polarización anódica-catódica, polarografía, potencial a circuito abierto, etc. La función principal del potencióstato es aplicar un potencial eléctrico y monitorear el comportamiento de la corriente en la celda electroquímica, además ejecuta el control al suministrar el barrido de potencial a través de un electrodo auxiliar midiendo el flujo de corriente (en la celda electroquímica) entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar [114].

La celda electroquímica, es donde se coloca la muestra a ensayar la cual está inmersa en una solución electrolítica y consta de tres electrodos; un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contra electrodo o electrodo auxiliar [115]. En la figura 3.6 se puede observar la disposición de los electrodos donde la función de cada uno de ellos es descrita según:

Electrodo de trabajo: Es donde ocurre la reacción química aquí el analito es oxidado y reducido, además en este electrodo se realizan las mediciones de la corriente que circula por él al aplicar una tensión controlada.

Electrodo auxiliar o contra electrodo: Se usa para que la corriente que se origina en la celda pase a través de él y el electrodo de trabajo sin que pase por el electrodo de referencia (evitando su polarización). Generalmente se usa un conductor de material noble como el platino.

Electrodo de referencia: Constituido por un material no polarizable como el calomel o Ag/AgCl cuya función es mantener un potencial constante para que toda la corriente proveniente de la fuente de alimentación pase desde el electrodo auxiliar hacia el electrodo de trabajo. Además el electrodo de referencia debe tener un potencial reversible y satisfacer la ecuación de Nerts-Planck.

$$V = V_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Oxi]} \quad (3.8)$$

Donde:  $V$  es el potencial,  $V_0$  el potencial estandar a circuito abierto,  $R$  es la constante universal de los gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura es la temperatura absoluta (K),  $F$  es la cosntante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $[Red]$ ,  $[Oxi]$  son las concentraciones molares de las especies reducidas y oxidadas respectivamente y  $n$  es el número de iones.

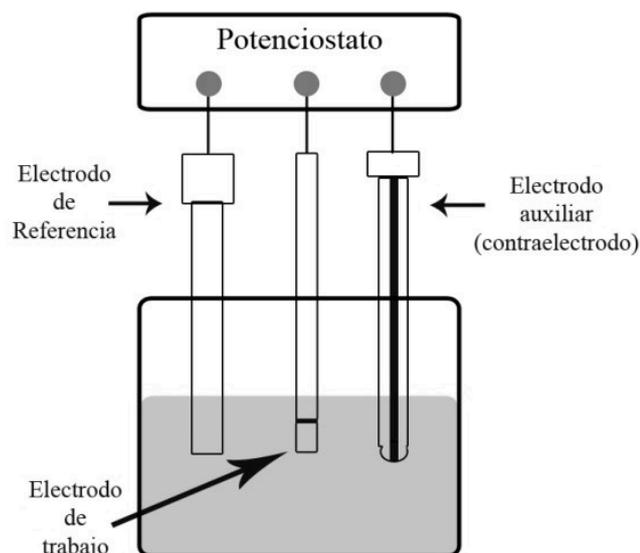


Figura 3.6. Celda electroquímica para análisis voltamperométrico. Fuente [115]

Para efectuar medidas usando la técnica de voltamperometría cíclica el potencióstato configura la disposición de los electrodos según el circuito que se exhibe en la figura 3.7, en donde se mide la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo para obtener el potencial de circuito abierto o potencial estandar  $V_0$  y luego se hace un barrido de potencial, a una velocidad determinada, al cual denominaremos tasa de barrido  $v$  ( $V s^{-1}$ ). Además debemos mencionar que este barrido de potencial puede ser del tipo anódico o catódico, luego se mide la corriente  $I$  entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar como función del potencial  $V$  [116].

En voltametría cíclica este potencial aplicado entre los electrodos de referencia y de trabajo puede ser considerado como una señal de excitación y es de tipo rampa triangular tal como se muestra en la figura 3.8, donde el barrido de potencial se efectúa entre dos valores característicos denominados: switching potential y varían desde un valor mínimo  $V_{min}$  hasta un valor máximo  $V_{max}$  de potencial y viceversa, la diferencia entre estos dos valores se le denomina ventana de potencial:  $\Delta V = V_{max} - V_{min}$ .

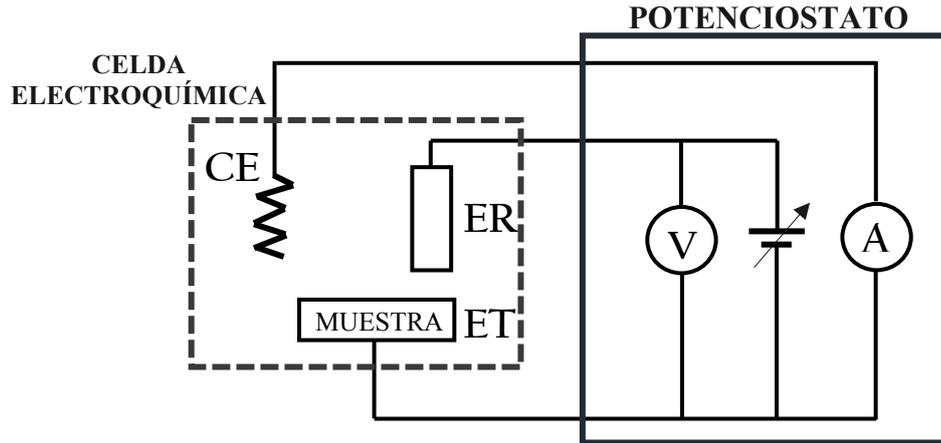


Figura 3.7. Diagrama del circuito de medición en Voltamperometría. Fuente [Elaboración propia]

La razón entre la ventana de potencial  $\Delta V$  y el tiempo de excitación  $\Delta t$  definen matemáticamente la tasa de barrido  $v$  como la pendiente de la recta de la señal de excitación.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = v \quad (3.9)$$

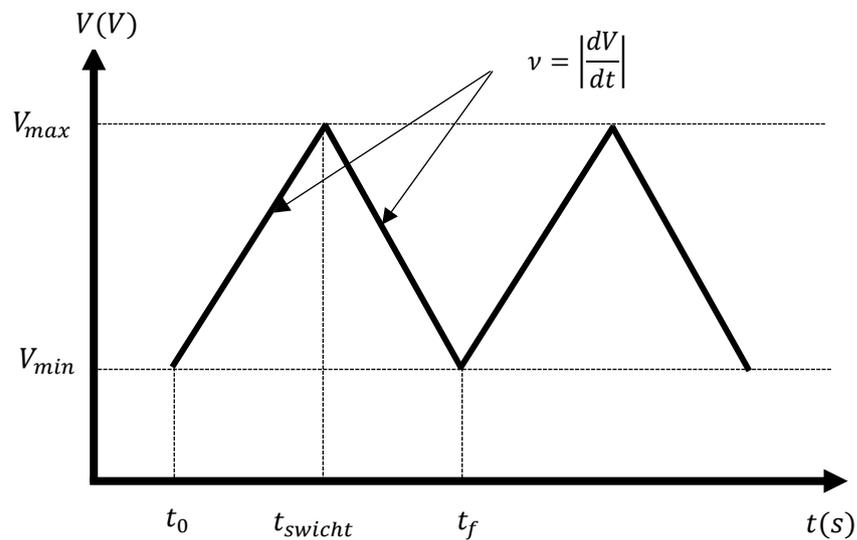


Figura 3.8. Señal de excitación de forma triangular en voltamperometría cíclica.

Fuente [113]

Donde:  $\Delta t = t_{swicht} - t_0$ ,

Luego el potencial de barrido en unci3n del tiempo queda determinado por la ecuaci3n 3.10.

$$V(t) = \frac{V_{max}+V_{min}}{2} + v \left[ t - \frac{(t_{swicht}+t_0)}{2} \right] \quad (3.10)$$

La figura 3.9 muestra un voltamperograma t3pico que define como es la dependencia de la corriente, medida por el potencioestado, en funci3n del potencial al aplicarse una se1al con forma de onda de rampa triangular. Esto permite la caracterizaci3n de la oxidaci3n-reducci3n de la especie en el intervalo definido por la ventana de potencial, los valores m1ximos y m3nimos son escogidos teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidaci3n y/o reducci3n en uno o varios analitos [13].

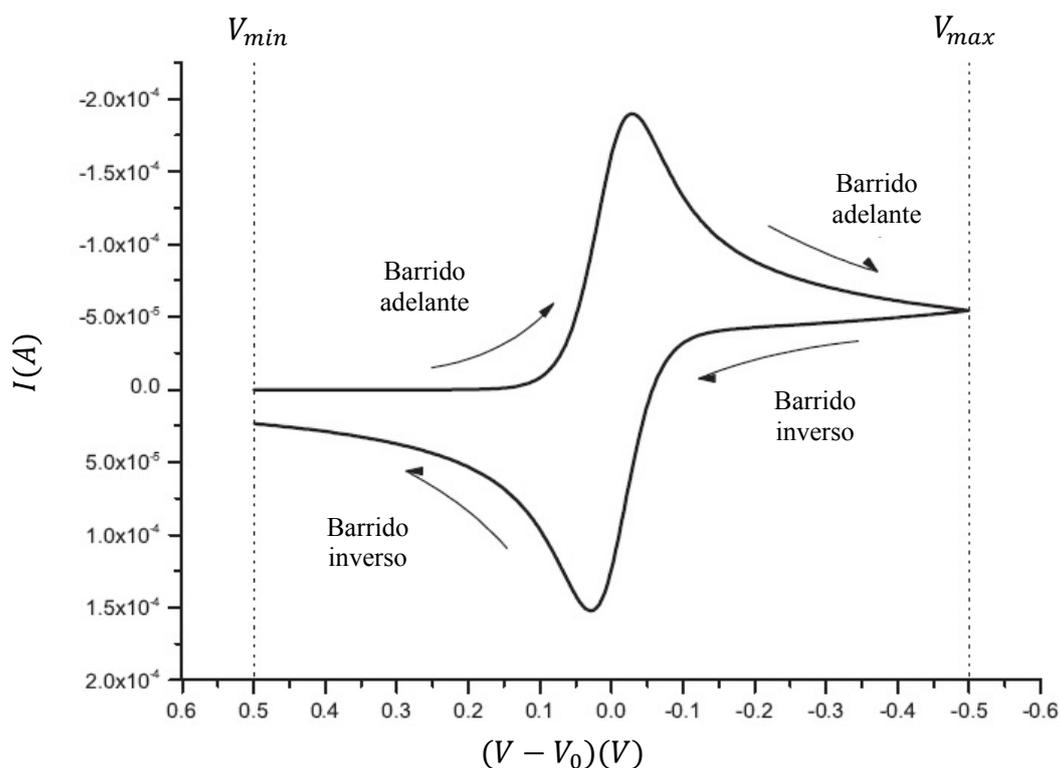


Figura 3.9. Voltamperograma t3pico producido por la aplicaci3n de un potencial con forma de rampa triangular. Fuente [113]

### 3.1.5 Método de Brunauer – Emmett – Teller (BET)

El método de adsorción de gases de Brunauer, Emmett y Teller (BET) es el procedimiento estándar más usado para poder determinar el área superficial o superficie específica de muchos materiales con división muy fina y porosa a pesar de la simplicidad del modelo en la que está construida la teoría [117]. Esta teoría explica los procesos de adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida, los gases empleados son inertes y no reaccionan químicamente con las superficies del material en análisis, es decir, no existe reacción química entre el material adsorbente y el adsorbato, comúnmente el nitrógeno es el gas empleado en las técnicas de caracterización BET en donde la prueba estándar se realiza a 77 K que corresponde a la temperatura de ebullición del nitrógeno. El método consiste en el cálculo del número de moléculas de adsorbato que son adsorbidas en monocapa en términos sencillos puede ser expresado como el número de moléculas que son necesarias para cubrir la pared del sólido con una capa única [118]. Cuando el adsorbato entra en contacto con el adsorbente se produce un equilibrio entre las moléculas que son adsorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa, este equilibrio termodinámico depende de la presión del gas y de la temperatura de la atmósfera gaseosa, en donde la relación del número de moléculas adsorbidas en función de la presión a temperatura constante:  $n(P)_{T_{cte}}$  constituye precisamente la isoterma de adsorción de donde se puede extraer información del volumen adsorbido a una presión dada y permite también calcular otros parámetros de interés como el área específica, el tamaño, distribución y forma de poro, entre otros [119].

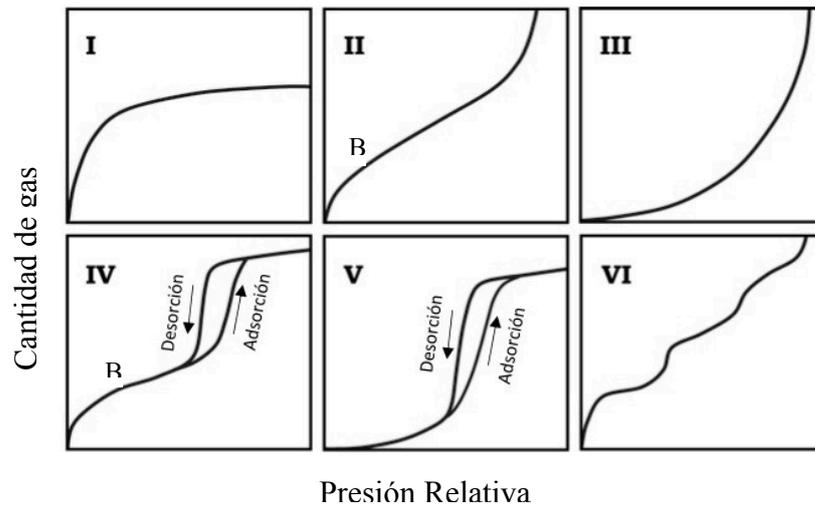


Figura 3.10. Isothermas de adsorción estándar. Fuente [119]

La figura 3.10 muestra los seis tipos de isothermas de adsorción estándar para gases en sólidos, en donde cada tipo de isoterma está asociada a determinados parámetros característicos en función del proceso termodinámico entre las moléculas del adsorbato y adsorbente [120].

Isotherma tipo I, asociada a sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas como el carbón activado y ciertos tipos de óxidos, en este caso la adsorción depende en mayor medida del volumen de los microporos que de su superficie interna.

Isotherma tipo II, corresponde a la forma típica que se obtiene con un material no poroso o macroporoso. En este caso la adsorción es monocapa – multicapa en donde el punto B corresponde a la formación completa de la monocapa y el inicio de la adsorción en multicapas.

Isotherma tipo III, no es muy común presenciar este tipo de isothermas de curvatura gradual, pero en este caso las interacciones de las moléculas del adsorbato con el adsorbente son muy débiles.

Isotherma tipo IV, en este proceso de adsorción se produce una histéresis causada por

la condensación capilar en los mesoporos y es típica de los materiales mesoporosos.

Isoterma tipo V, se da en adsorbentes porosos donde la interacción adsorbato-adsorbente son débiles.

Isoterma tipo VI, corresponde a un proceso de adsorción en multicapas sobre superficies uniformes no porosas, la forma del escalón es función de la temperatura.

Para las isothermas del tipo BET la capa inicial adsorbida actúa como sustrato para una adsorción posterior; entonces, en lugar que la isoterma se estabilice hasta algún valor saturado a altas presiones, se puede esperar que aumente indefinidamente. Luego para un proceso de adsorción multicapa se cumple la ecuación 3.11 expresada en forma lineal [121].

$$\frac{P}{n^a(P^0-P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{P}{P^0} \quad (3.11)$$

Donde:  $n^a$  es la cantidad adsorbida a la presión relativa  $\frac{P}{P^0}$ ,  $P$  es la presión en el equilibrio,  $P^0$  es la presión de saturación a la temperatura en que se mide la adsorción,  $n_m^a$  es la capacidad de la monocapa y  $C$  es la concentración local.

Según la teoría BET el parámetro  $C$  está relacionado exponencialmente con la entalpia (calor) de adsorción en la primera capa adsorbida. El valor de  $C$  nos proporciona, en buena medida, las características de la forma de la isoterma en el intervalo BET pero no proporciona una medida cuantitativa de la entalpia de adsorción restringiendo a dar una indicación precisa acerca de la magnitud de la interacción adsorbente-adsorbato, es por esta razón que al proporcionar los datos BET se recomienda informar el valor de  $C$  pero sin expresarlos en entalpias de adsorción. Un valor alto de  $C$  ( $\approx 100$ ) está asociado con una curva aguda en la isoterma y esto permite obtener el valor de la adsorción en el punto B que suele coincidir con la

derivada de la ecuación 3.11, sin embargo, si  $C(< 20)$  el punto B no podría identificarse como un único punto en la isoterma [117].

Para poder construir una isoterma BET (gráficamente) se requiere una relación lineal para  $P/(n^a(P^0 - P))$  y  $P/P^0$ . Este rango de linealidad está restringido a un intervalo de la isoterma normalmente en el rango  $P/P^0 \in [0,03 ; 0,05]$ . Para sistemas con una tasa de adsorción más alta este rango se desplaza a presiones relativamente bajas, sobre todo si la superficie es energéticamente homogénea.

El área superficial BET se puede determinar a partir de la capacidad de la monocapa, en este caso es necesario conocer el área media  $a_m$  o área de la sección transversal molecular ocupada por la molécula absorbida en la monocapa completa. La ecuación 3.12 y 3.13 expresan el área superficial BET total y específica en forma respectiva.

$$A_s(BET) = n_m^a L a_m \quad (3.12)$$

$$a_s(BET) = \frac{A_s(BET)}{m} \quad (3.13)$$

Donde:  $m$  es la masa del adsorbente y  $L$  es la constante de Avogadro.

Para el caso de algunas mediciones rutinarias de áreas superficiales en materiales finamente divididos y porosos se suele emplear un procedimiento simplificado en el cual se emplea solo un punto de la isoterma de adsorción dentro del rango de la parte lineal de la isoterma BET. Para el caso en el que se emplee nitrógeno como atmósfera gaseosa esto se puede aplicar ya que el valor de  $C$  es lo suficientemente grande ( $>100$ ) y se puede hacer la suposición que la línea recta de la isoterma BET pasa por el origen de coordenadas [119].

## **3.2 Procedimiento Experimental.**

### 3.2.1 Fabricación de electrodos de película delgada.

La fabricación de electrodos de película delgada a base de composites consta de dos etapas; una es la etapa de preparación de la solución química la cual conformará la película delgada y la otra es la etapa mecánica en la cual se establecen los pasos y/o procedimientos para la obtención del electrodo como un todo (película delgada y sustrato).

En esta segunda etapa; el sustrato empleado consta de una lámina de grafito extruido de 1mm de espesor y geometría cuadrada de 14 cm de longitud, en donde se aplica una película a base de composite de carbón activado, de cierto espesor, mediante la técnica del Dr. Blade con el uso del equipo: Compact Tape Casting Coater MSK-AFA-III Series y aplicador de película EQ-Se-KTQ-100. La figura 3.11 muestra el proceso de aplicación de películas con cierto espesor sobre un sustrato determinado. Tome en cuenta que para la presente investigación se usa el grafito como sustrato por su bajo costo, capacidad para conducir la corriente eléctrica y baja reactividad al contacto con soluciones de NaCl, pero no es el único material a considerar como sustrato pues la elección correcta dependerá de la aplicación [122].

Con esta técnica se logra recubrimientos de películas con espesores uniformes y áreas superficiales determinadas (en función a la aplicación de estudio). La película aun con contenido de agua se deja secar a 40 °C durante dos horas con el objetivo de eliminar el agua y luego se somete a cocción a 120 °C durante 90 minutos, ambos procesos térmicos se realizan en atmosfera de aire. La figura 3.12 exhibe una representación del tipo de electrodo que es usado en el proceso de desalinización.

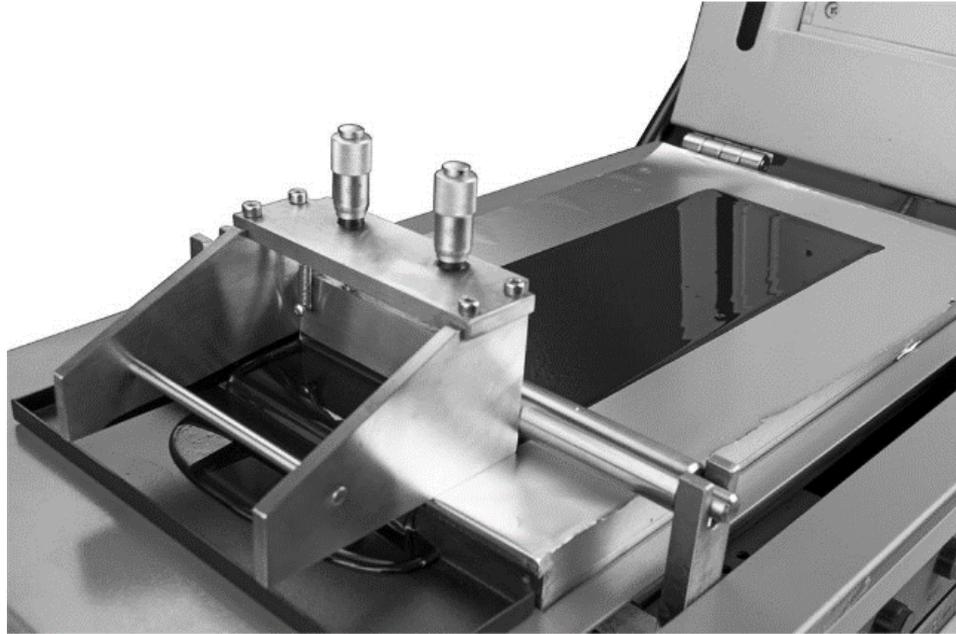


Figura 3.11. Proceso de aplicación de la película sobre un sustrato, mediante el uso del equipo compact tape casting coater MSK-AFA-III Series. Fuente [Fotografía propia]

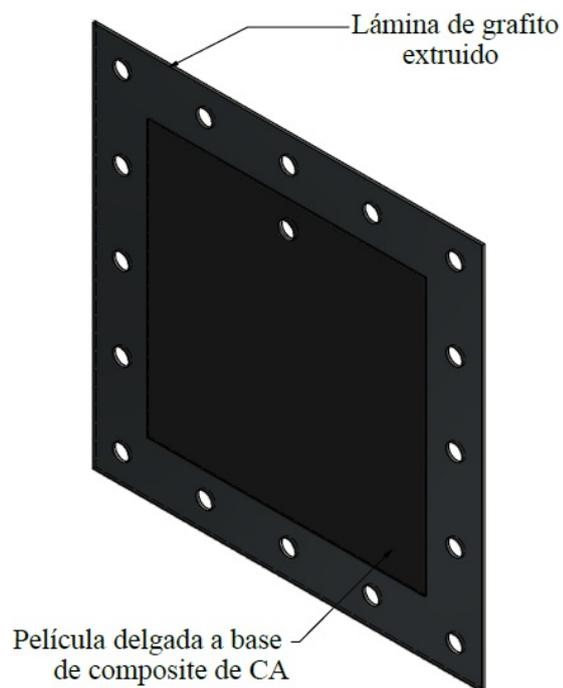


Figura 3.12. Representación esquemática de un electrodo para ser usado en el proceso de desalinización bajo la técnica de desionización capacitiva. Fuente [Elaboración propia]

### 3.2.1.1 Fabricación de electrodos de carbón activado

El proceso de fabricación de los electrodos de carbón activado constituye una de las etapas más importantes, ya que corresponde al electrodo de carbón poroso (inalterado) el cual posee propiedades de adsorción debido a su alta superficie efectiva y gran porosidad. El empleo de los reactivos usados en la fabricación de los electrodos y sus respectivas proporciones definen también otras propiedades tales como su capacitancia específica, porosidad, capacidad de adsorción de sal, resistividad eléctrica, etc.

Para la composición de la solución química correspondiente a la película a base de carbón activado; Endarko, Nurul Fadilah et al, establecen cierta relación entre el volumen de agua destilada, las masas de carbón activado (CAS 7440-44-0  $M_w \sim 12,01$  – Sigma-Aldrich Co), alcohol de polivinilo (CAS 9002-89-5 Mowiol 10 – 98 /  $M_w \sim 61,000$  – Sigma-Aldrich Co) y ácido glutárico (CAS 110-94-1  $M_w \sim 132,11$  - Merck). Una alternativa viable es el modo de preparación dispuesto en este tratado, ya que antepone un criterio de fácil ensayo puesto que el equipamiento empleado para tal efecto reúne las condiciones mínimas de un laboratorio de investigación en donde la secuencia de pasos se inicia disolviendo el alcohol de polivinilo en agua destilada (a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) mediante agitación a 800 rpm, una vez disuelto toda la masa de alcohol de polivinilo se deja enfriar. Cuando el alcohol de polivinilo disuelto en agua destilada alcanza la temperatura del entorno se procede a agregar la masa de carbón activado en polvo hasta obtener una solución homogénea. Luego se agrega el ácido glutárico y se agita durante cuatro horas. La tabla 3.1 exhibe la proporción de reactivos y solvente que se ha dispuesto para el proceso de elaboración de la solución prístina de carbón activado [123].

Tabla 3.1. Relación de reactivos y solvente para preparación de solución química de carbón activado. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra | Volumen de Agua Destilada (ml) | Masa de Carbón Activado (g) | Masa de Alcohol de Polivinilo (g) | Masa de Ácido Glutárico (g) |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 01      | 150,0 ± 0,5                    | 45,00 ± 0,05                | 9,00 ± 0,05                       | 15,00 ± 0,05                |

### 3.2.1.2 Síntesis de óxido de zinc (ZnO)

La síntesis del polvo de óxido de zinc se realizó mediante proceso hidrotérmal (química suave). En la preparación del sol se usaron como reactivos precursores, hidróxido de sodio – NaOH (CAS 1310-73-2 Pellets - Merck) y nitrato de zinc hexahidratado - Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (CAS 10196-18-6 Cristalizado ≥ 99% kt – Sigma-Aldrich Co).

El proceso de síntesis consiste en mezclar cierto volumen de hidróxido de sodio, en solución acuosa, a una concentración de 2,1 molar y nitrato de zinc hexahidratado a 0,15 molar, esta mezcla se agita vigorosamente durante 12 horas (maduración) y posteriormente se coloca en el horno a 90 °C y se deja reposar por una hora hasta la aparición del precipitado. Se procede a filtrar la solución resultante, con el objeto de atrapar el precipitado formado el cual se lava con abundante agua ultra pura, se deja secar a 60 °C durante 2 horas para eliminar el contenido de agua y se somete a molienda [124].

### 3.2.1.3 Fabricación de electrodos: carbón activado/óxido de zinc

Siguiendo el mismo procedimiento de la sección 3.2.1.1 y considerando la proporción de reactivos que se muestra en la tabla 3.1, se adiciona a la solución prístina cierta masa de polvo de óxido de zinc tal como se muestra en la tabla 3.2 y se agita a 900 rpm por tres horas.

Tabla 3.2. Adición de óxido de zinc a la solución prístina, diferentes porcentajes en masa. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra | Volumen de Agua Destilada (mL) | Masa de Carbón Activado (g) | Masa de Alcohol de Polivinilo (g) | Masa de Ácido Glutárico (g) | Masa ZnO (g) |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------|
| 01      |                                |                             |                                   |                             | 3,00 ± 0,05  |
| 02      | 150,0 ± 0,5                    | 45,00 ± 0,05                | 9,00 ± 0,05                       | 15,00 ± 0,05                | 5,00 ± 0,05  |
| 03      |                                |                             |                                   |                             | 7,00 ± 0,05  |
| 04      |                                |                             |                                   |                             | 9,00 ± 0,05  |

### 3.2.2 Proceso de desalinización mediante deionización capacitiva (CDI).

Una de las aplicaciones de la desionización capacitiva para evaluar la efectividad de los electrodos en el proceso de adsorción iónica, es la desalinización del agua. Este proceso se realiza en un dispositivo conformado por un paquete de nueve celdas dispuestas en serie (una a continuación de otra) las cuales contienen, cada una, un par de electrodos colocados en forma paralela y separados por un elemento aislante que actúa como espaciador, además consta de una cubierta de polivinilo la cual protege los electrodos. En la figura 3.13 se muestra el dispositivo que agrupa este conjunto de celdas en el cual se hace pasar un electrolito con cierta concentración molar a través

de él. La adsorción de los iones, contenidos en el electrolito, ocurre de manera espontánea al tener contacto con el electrodo por el fenómeno de fisisorción, sin embargo, la cantidad de iones que adsorbe es muy pequeña para ser considerada en el proceso de desalación. La desionización capacitiva implica establecer una diferencia de potencial entre el par de electrodos que contiene cada celda generando un campo eléctrico entre ellos y desplazando los iones desde el interior de la solución hasta la interfaz electrificada en función a la carga eléctrica de los electrodos (de acuerdo a su polaridad) [125].

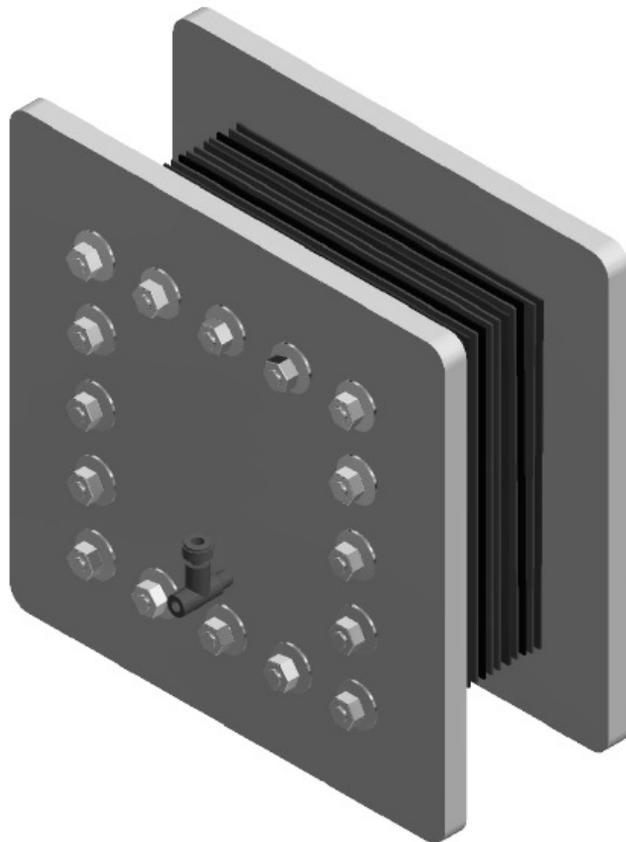


Figura 3.13. Dispositivo o unidad de desalación basado en la tecnología de Desionización Capacitiva (CDI). Fuente [Elaboración propia]

La cantidad de iones adsorbidos se puede determinar de manera indirecta midiendo el descenso de la concentración del electrolito en un volumen de control. La figura 3.14 muestra la disposición del sistema mecánico empleado en el proceso de desalación, el registro de datos del descenso de la concentración se establece de forma continua sin variar el caudal que proporciona la bomba peristáltica, este descenso se establece desde un valor de concentración inicial y se mide mientras los electrodos tienen la capacidad de retener iones hasta la saturación de los mismos, momento en el cual se concluye la etapa de adsorción iónica o desalación del electrolito, la figura 3.15a muestra el diagrama de conexiones para energizar la celda el cual corresponde a la etapa de adsorción aquí todos los relé se encuentran en la posición normalmente cerrado (NC) permitiendo el paso de la corriente de forma directa entre los relés 01 y 02 de canal positivo y los relé 03 y 04 de canal negativo respectivamente. Al culminar la etapa de adsorción le sigue una etapa de desorción en la que se elimina la diferencia de potencial entre los electrodos de cada celda o se invierte la polaridad, en esta etapa los iones retenidos en los electrodos son liberados por la ausencia del campo eléctrico o por la inversión de la polaridad, este subproducto con una alta concentración de iones es drenado y posteriormente recuperado en otro depósito. La figura 3.15b muestra en detalle el diagrama de conexiones para invertir la polaridad de la celda de desionización capacitiva donde los relés son conectados en la posición normalmente abierto (NA) e intercalados, es decir; el relé 01 conectado al relé 04 en la línea positiva de corriente y el relé 03 conectado al relé 02 en la línea de corriente negativa. Cabe señalar que los tiempos transcurridos en cada etapa (adsorción y desorción) dependen de diferentes parámetros que serán evaluados en las secciones siguientes [126].

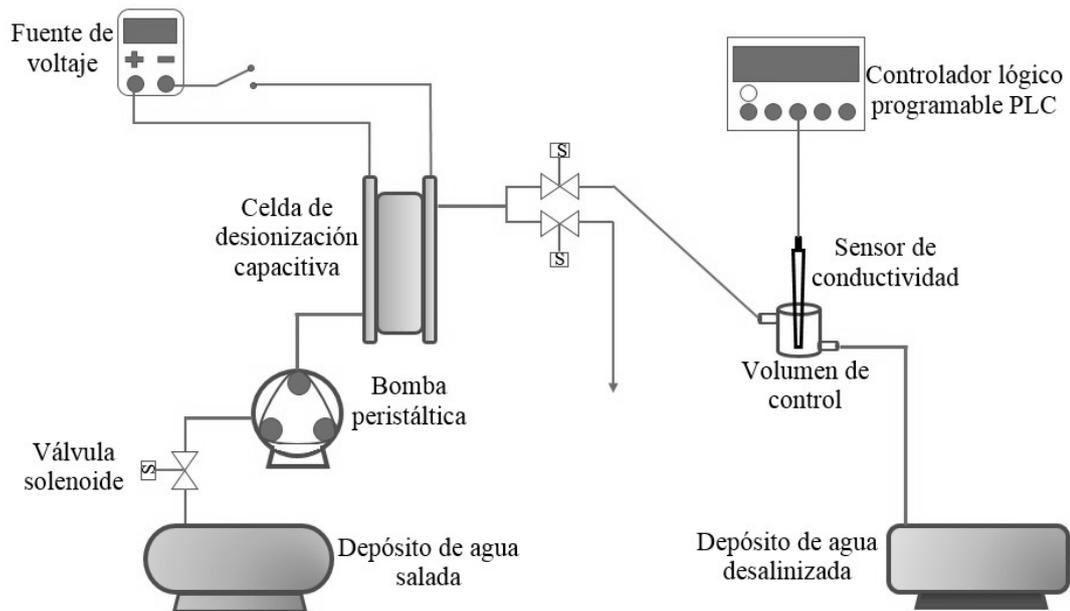


Figura 3.14. Diagrama mecánico del sistema de desalinización usando la tecnología CDI. Fuente [Elaboración propia]

Se define como ciclo de trabajo en el proceso de desalación por deionización capacitiva; aquel tiempo en el cual ocurre la adsorción iónica hasta la saturación (tiempo de carga) seguida del tiempo en el cual ocurre la desorción iónica (tiempo de descarga). El proceso de desorción también es conocido como recuperación del electrodo [127].

Otro de los parámetros medibles durante el proceso de desalación corresponde a la evolución temporal de la corriente, ya que es la variable principal que gobierna el sistema logrando que los actuadores electrónicos y electromecánicos se comuniquen en función al valor de la variable en cada etapa del proceso. Además, es el parámetro principal para determinar la eficiencia energética del dispositivo, así como el consumo energético específico en el proceso de desalación ya que permite evaluar y determinar la cantidad de energía por unidad de tiempo que se consume en función a la cantidad total de energía utilizada [128].

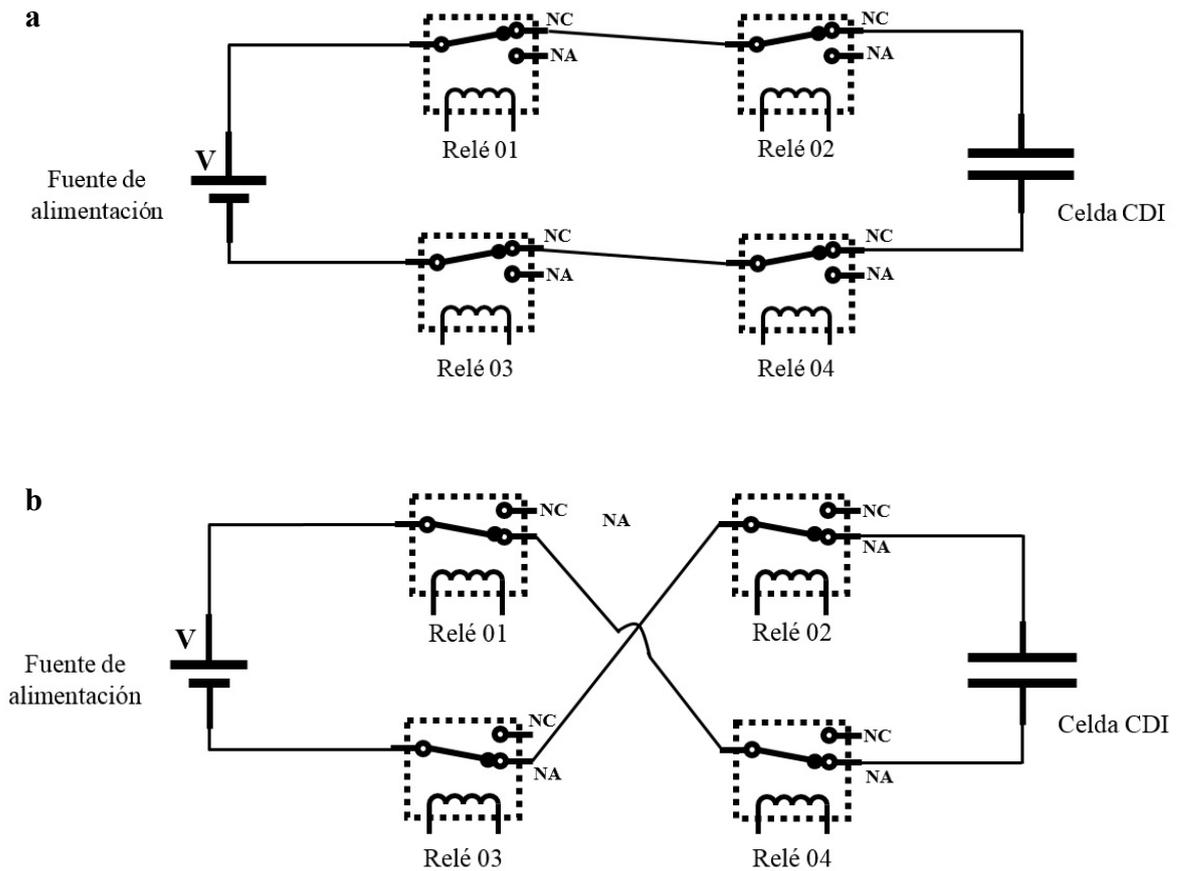


Figura 3.15. Diagrama de conexiones para la etapa de adsorción iónica y desorción. Fuente [Elaboración propia]

La evaluación del proceso de desalinización permite introducir nuevos parámetros que incorporan características propias del proceso de desalinización mediante la aplicación de la técnica de desionización capacitiva, dichos parámetros cuantifican la calidad de los electrodos frente a otros tipos de electrodos y técnicas de fabricación, además permite conocer el rendimiento del dispositivo o unidad de desionización los cuales son descritos en el siguiente capítulo.

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES**

En la sección anterior se abordó de forma teórica los principios físico-químicos respecto a las técnicas de caracterización empleadas en la evaluación de los electrodos fabricados, dichas características son extraídas en función a los datos proporcionados por los equipos de laboratorio en cada evaluación. Sin embargo, cada técnica sugiere determinar un parámetro de interés que permita conocer en qué medida las características y propiedades de nuestros electrodos son contrastables con los resultados obtenidos en otras investigaciones siguiendo la reproducibilidad científica, también si los resultados obtenidos se han de encontrar en una escala inferior, igual o superior a los estándares ya reportados.

### **4.1 Características de la lámina de grafito (sustrato).**

#### **4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Dada la estructura ya conocida del grafito analizamos la lámina empleada mediante difracción de rayos X como prueba de contrastación mediante el uso del equipo DRX Bruker D8 Advance, considerando los siguientes parámetros del espectrómetro: ánodo de Cobre, ángulo de barrido de  $5^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ . La figura 4.1 (superior) muestra el espectro DRX, en el espectro se observan los índices de Miller característicos para el elemento Carbono en su forma alotrópica correspondiente al grafito, mientras que la figura inferior corresponde al espectro DRX del grafito según las referencias observándose, mediante comparación, que corresponde al mismo espectro obtenido con el uso de nuestros equipos de laboratorio.

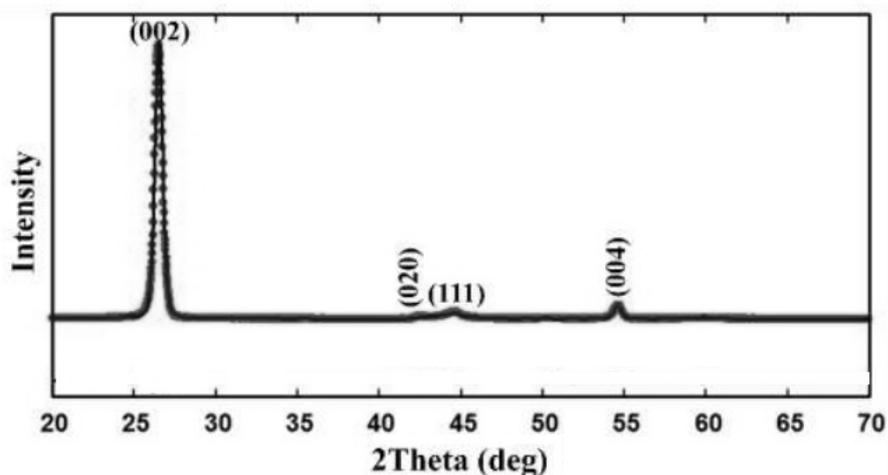
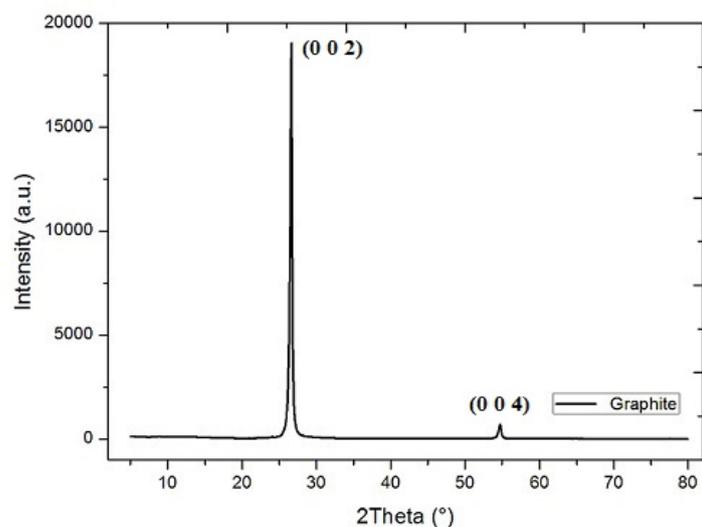


Figura 4.1. Espectros DRX del grafito. La gráfica superior corresponde al espectro obtenido en laboratorio y la gráfica inferior al espectro según las referencias. Fuente [129].

#### 4.1.2 Resistencia eléctrica laminar (Sheet Resistance)

Aplicando el método de Van Der Pauw se midió la resistencia de lámina del sustrato de grafito. Se considera una muestra de dimensión:  $1 \text{ cm}^2$  y el procedimiento consiste en hacer circular una determinada corriente en las direcciones transversal y longitudinal a la sección axial. La tabla 4.1 muestra los valores de la resistencia laminar

sobre los ejes  $x$  y obtenidos en cada medición, considerando al eje  $x$  como la dirección transversal y al eje  $y$  como la dirección longitudinal respecto a la sección axial de la muestra. Los valores promedios en cada dirección determinan el valor promedio de la resistencia de lámina por cada medida, siendo el valor resultante el promedio global de todas las mediciones. Cabe señalar que el valor de la resistencia de lámina es un parámetro importante ya que expresa el valor de la resistencia eléctrica de una película delgada independientemente de sus dimensiones, siempre y cuando se considere que la geometría de la muestra o película es un cuadrado. Podemos obtener el valor promedio de la resistencia de lámina mediante la siguiente expresión:

$$\rho_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{Sheet Resistance}}{N^{\circ} \text{ de Mediciones}} \quad (4.1)$$

Reemplazando en la ecuación 4.1 obtenemos el valor de: 0,072  $\Omega/\text{Sqr}$ , como la resistencia de lámina del grafito.

Tabla 4.1. Resistencia de lámina de grafito (Sustrato). Fuente [Elaboración propia]

| Medición | Muestra | Resistencia de Lámina X<br>( $\Omega/\text{sqr}$ ) | Resistencia de Lámina Y<br>( $\Omega/\text{sqr}$ ) | Sheet Resistance<br>( $\Omega/\text{sqr}$ ) |
|----------|---------|--|--|---|
| 01       | Grafito | 0,067  | 0,073  | 0,070                                       |
| 02       |         | 0,074  | 0,071  | 0,072                                       |
| 03       |         | 0,071  | 0,072  | 0,072                                       |
| 04       |         | 0,073  | 0,075  | 0,074                                       |
| 05       |         | 0,074  | 0,074  | 0,074                                       |
| 06       |         | 0,071  | 0,074  | 0,072                                       |
| 07       |         | 0,071  | 0,069  | 0,070                                       |
| 08       |         | 0,077  | 0,072  | 0,075                                       |
| 09       |         | 0,072  | 0,072  | 0,072                                       |
| 10       |         | 0,072  | 0,072  | 0,072                                       |

## **4.2 Características del electrodo de Carbón activado.**

La fabricación de los electrodos de carbón activado incorpora diversas técnicas y procedimientos los cuales determinan su calidad frente a otros tipos de electrodos destinados a las mismas aplicaciones o similares. El esquema de estudio asegura que se garantice la reproducibilidad en la elaboración y en las características que poseen, destacando la importancia en el hecho de analizar algunos fenómenos intrínsecos a la etapa de fabricación de los electrodos de carbón activado. Se debe considerar además que el recubrimiento o película ha seguido detalladamente el procedimiento enunciado en la sección 3.2.2 y su composición química es idéntica a la planteada según la tabla 3.1 en tal sentido se evalúan las características más relevantes tales como:

### **4.2.1 Reducción del espesor de la película de carbón activado**

Uno de los fenómenos comúnmente apreciables en el proceso de fabricación del electrodo de carbón activado corresponde al adelgazamiento de la película depositada sobre el sustrato, posterior al tratamiento térmico. Este fenómeno se produce cuando el contenido de agua se evapora por efecto, principalmente, de los cambios en la temperatura. La tabla 4.2 exhibe los valores correspondientes a los espesores de cinco muestras en el momento que se aplica la película delgada (en solución) y después del tratamiento térmico (película seca).

Tabla 4.2. Reducción del espesor de la película de carbón activado posterior al tratamiento térmico. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra | Espesor de película con contenido de agua<br>$\mu\text{m}$ | Espesor de película seca<br>$\mu\text{m}$ |
|---------|--|---|
| 01      | $200 \pm 10$   | $87 \pm 5,6$                              |
| 02      | $300 \pm 10$   | $102 \pm 8.4$                             |
| 03      | $400 \pm 10$   | $150 \pm 11,6$                            |
| 04      | $500 \pm 10$   | $231 \pm 9.3$                             |
| 05      | $600 \pm 10$   | $350 \pm 6.3$                             |

Cabe precisar que el espesor de la película inicial (con contenido de agua) quedará determinado por el sistema de medición del aplicador EQ-Se-KTQ-100, mientras que el espesor de película seca se obtiene por microscopía electrónica de barrido mediante el uso del equipo Hitachi SU8230 Field Emission Gun, la figura 4.2 exhibe las micrografías de la sección transversal correspondientes a las muestras de electrodos de grafito.

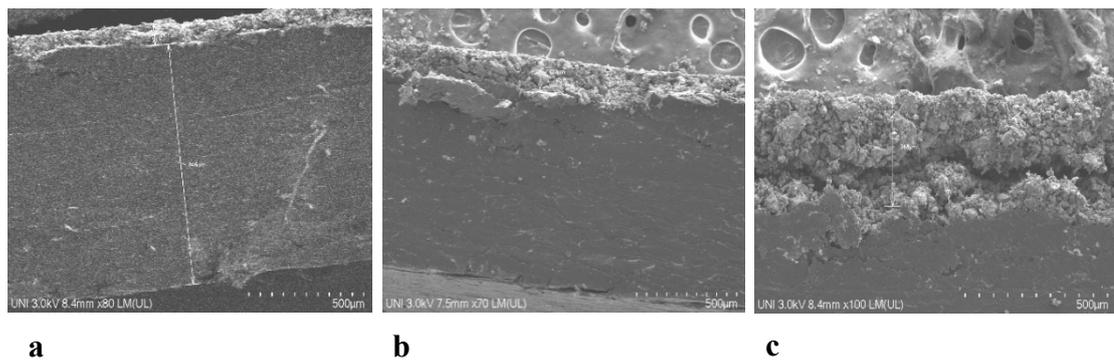


Figura 4.2. Micrografías SEM: película de carbón activado/sustrato de grafito **a.** espesor 200  $\mu\text{m}$ , **b.** espesor 400  $\mu\text{m}$  **c.** espesor 600  $\mu\text{m}$ . Fuente [Fotografía propia]

Dados los espesores de las películas de carbón activado con contenido de agua y sin ella, se verifica que existe cierta tendencia tal como se puede apreciar en la figura 4.3, en donde la reducción del espesor, por efecto de la temperatura, será menor mientras mayor sea el espesor inicial de la película de carbón activado (película con contenido de agua), considerando que se trata de la misma solución para todas las muestras. Esto determina que deberá existir un espesor en el cual la película de carbón activado sobre un sustrato conductor atenúa lo suficiente el campo el campo eléctrico produciendo un incremento en la resistencia de lámina del electrodo.

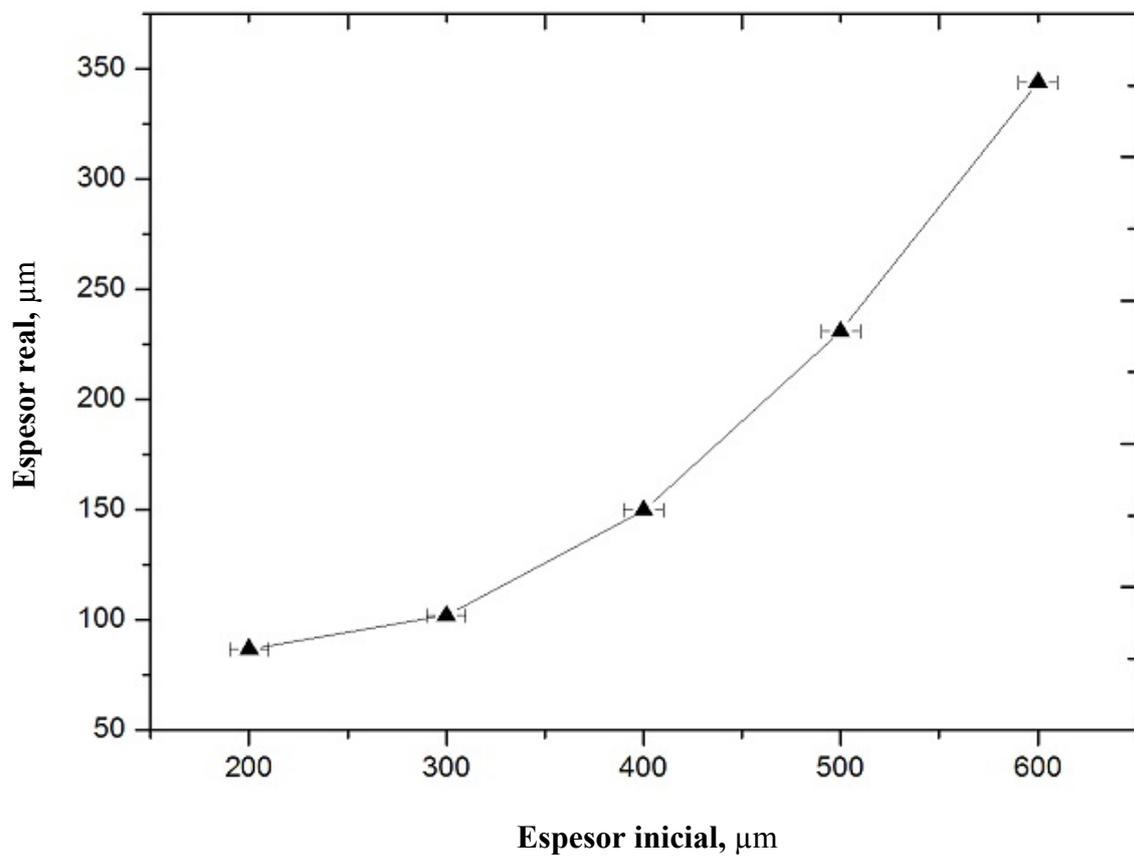


Figura 4.3. Relación experimental entre los espesores de película con contenido de agua (espesor inicial) y película seca (espesor real). Fuente [Elaboración propia]

#### 4.2.2 Capacitancia específica

En la sección 2.2 se estudiaron los modelos de doble capa de carga siendo el de Gouy-Chapman y Stern aquellos que mejor explican el proceso de absorción iónica, estos modelos incorporan un parámetro denominado capacitancia eléctrica el cual relaciona la capacidad de carga que puede almacenar un electrodo como unidad de retención de especies iónicas el cual se encuentra inmerso en un electrolito con una concentración molar determinada. Dado que el valor de la capacitancia depende principalmente de la temperatura, potencial eléctrico, número de iones y valencia de las especies químicas que conforman el electrolito, podemos indicar que la capacidad de los electrodos para poder adsorber las especies iónicas está íntimamente relacionada con la atenuación del potencial eléctrico, por efecto de la película delgada, así como también por la forma en la cual los iones se acomodan dentro del material adsorbente, relacionada con los fenómenos de transporte que involucran conocer en qué medida la porosidad del material contribuye a la adsorción. Otro parámetro involucrado y no menos relevante es la afinidad del carbón activado con las especies iónicas. Esto hace suponer que el valor de la capacitancia o capacidad eléctrica es una propiedad que involucra en mayor medida como está constituido el material químico que compone la película de carbón activado. La tabla 4.3 muestra los valores de la capacitancia para muestras de diferentes espesores cuya composición química corresponde a la solución prístina manteniendo un área superficial de dimensión  $1 \text{ cm}^2$  (para cada una de ellas), dado que el valor es específico para esa área de material activo, entonces podemos referirnos al valor de la capacidad eléctrica como un valor de capacitancia específica  $C_S$  en función a la masa del material adsorbente. Para determinar su valor se procedió a preparar una solución de cloruro de sodio ( $M_w \sim 58,44$  – Sigma-Aldrich Co) con concentración

igual a 0,5 molar. El equipo de medición es un Potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT204 el cual consta de un electrodo de Ag/AgCl (3 mol/l) como referencia y uno de platino como contra electrodo. Para efectuar el proceso de Voltamperometría cíclica y poder determinar la capacitancia específica se seleccionó el rango de potencial desde: 0 V – 1,2 V, con una tasa de barrido de 50 mV/s. El valor de  $C_S$  puede ser determinado mediante la ecuación 4.2, en la cual el valor de la integral en el numerador es proporcionado por el software AutoLab que controla y gobierna el uso del potenciómetro.

$$C_S = \frac{\int i dV}{2v \Delta V m} \quad (4.2)$$

Dónde:  $C_S$  es la Capacitancia específica (F/g),  $i$  es la respuesta de la corriente a diferentes potenciales (A),  $V$  es el potencial (V),  $v$  es la tasa de barrido de potencial (V/s) y  $m$  es la masa del material activo en el electrodo (mg).

Tabla 4.3. Capacitancia específica de muestras con diferentes espesores de película de carbón activado. Fuente [Elaboración propia]

| Espesor Inicial ( $\mu\text{m}$ ) | Integral (A.V) | $\Delta V$ (V) | $v$ (V/s) | Masa (mg)                    | $C_S$ (F/g) |
|-----------------------------------|----------------|----------------|-----------|------------------------------|-------------|
| 100 $\pm$ 10                      | 0,01019        |                |           | 8 $\pm$ 1                    | 6,7         |
| 200 $\pm$ 10                      | 0,06995        |                |           | 10 $\pm$ 1                   | 54,9        |
| <b>300 <math>\pm</math> 10</b>    | <b>0,10394</b> |                |           | <b>12 <math>\pm</math> 1</b> | <b>69,4</b> |
| 400 $\pm$ 10                      | 0,11521        | 1,2            | 0,05      | 18 $\pm$ 1                   | 52,5        |
| 500 $\pm$ 10                      | 0,11112        |                |           | 28 $\pm$ 1                   | 32,8        |
| 600 $\pm$ 10                      | 0,13701        |                |           | 43 $\pm$ 1                   | 26,7        |

Estos valores de  $C_S$  determinan el espesor óptimo del recubrimiento que conforma la

película de carbón activado sobre el sustrato de grafito. La figura 4.4 muestra gráficamente la tendencia hacia el valor óptimo del espesor que debería tener la película de carbón activado que conforma el electrodo. Se logra determinar por ajuste de curvas que el espesor óptimo con el cual se debería recubrir el sustrato de grafito es cercano a 300  $\mu\text{m}$  el cual luego del proceso térmico se reduce a 102  $\mu\text{m}$  (normalmente se reporta el espesor inicial).

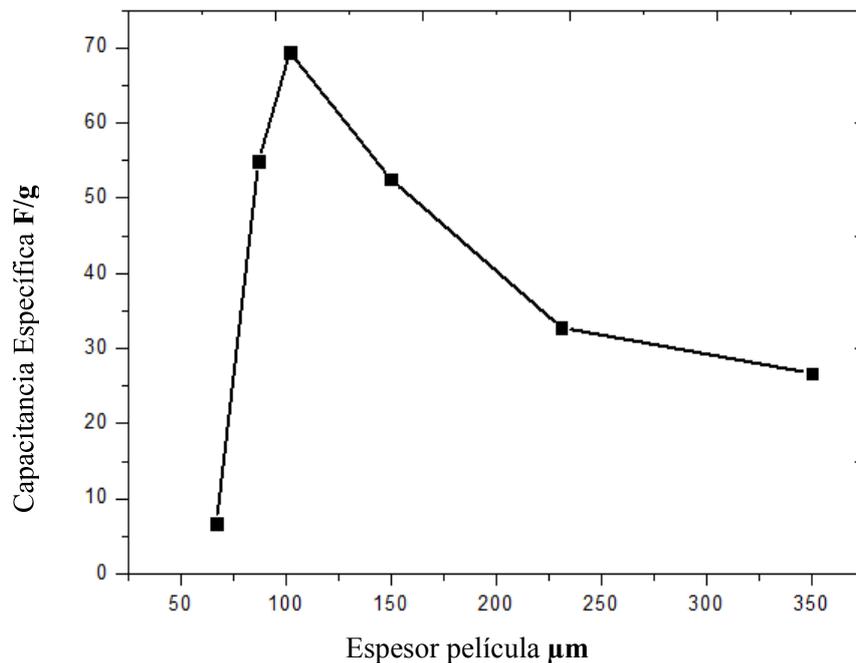


Figura 4.4. Capacitancia específica para distintos espesores de película húmeda.

Fuente [Elaboración propia]

#### 4.2.3 Resistencia eléctrica laminar (Sheet Resistance)

En la sección anterior se describió que la capacidad de adsorción de iones por parte del material activo está íntimamente relacionada con la capacitancia específica la cual se encuentra afectada por el grado de atenuación del potencial eléctrico entre los electrodos, dicha atenuación depende del espesor y de la composición química del

recubrimiento o película. En la sección 4.1.2 se logró determinar el valor de la resistencia eléctrica laminar del sustrato de grafito el cual forma parte del electrodo (electrodo sin recubrimiento), análogamente a este caso podemos aplicar la técnica de Van Der Pauw para medir el valor de la resistencia laminar del electrodo de carbón activado considerando una superficie cuadrada de área igual a 1 cm<sup>2</sup>. La tabla 4.4 nos muestra los valores promedios de las resistencias eléctricas laminares para cada medición.

Tabla 4.4 Resistencia de lámina de un electrodo de carbón activado. Fuente [Elaboración propia]

| Medición | Muestra                      | Resistencia de Lámina Eje X<br>( $\Omega/\text{sqr}$ ) | Resistencia de Lámina Eje Y<br>( $\Omega/\text{sqr}$ ) | Resistencia laminar<br>( $\Omega/\text{sqr}$ ) |
|----------|------------------------------|--|--|--|
| 01       | Electrodo de carbón activado | 0,231  | 0,214  | 0,222  |
| 02       |                              | 0,235  | 0,252  | 0,243  |
| 03       |                              | 0,234  | 0,215  | 0,225  |
| 04       |                              | 0,214  | 0,245  | 0,229  |

Reemplazando los valores en la ecuación 4.2, obtenemos la resistencia laminar cuyo valor, para el caso del electrodo con recubrimiento de carbón activado es 0,230  $\Omega/\text{Sqr}$ . El cual es superior en un orden de magnitud a la resistencia laminar obtenida para el sustrato de grafito cuyo valor es 0,072  $\Omega/\text{Sqr}$ .

#### 4.2.4 Características morfológicas de la superficie de los electrodos

Los fenómenos de transporte relacionados con la manera en la cual se alojan las especies iónicas en el interior del material poroso de la película dependerán de la

cantidad y del tamaño de poros siendo los macroporos los que contribuyen al transporte de las especies iónicas hacia los mesoporos y los microporos La capacidad de adsorción está determinada principalmente por los microporos y mesoporos siendo los microporos de mayor relevancia. En la figura 4.5 se puede observar las imágenes correspondientes a las características respecto a la morfología en la superficie de la película, estas imágenes fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido con el equipo FEG-SEM Zeiss Supra 40, considerando la muestra de composición química descrita en la tabla 3.1 y con espesor real promedio igual a 102  $\mu\text{m}$ .

La descripción morfológica de la superficie de los electrodos que se obtienen por medio de las micrografías SEM solo permite conocer el tamaño promedio de los poros más grandes que se encuentran en dicha superficie marginando los mesoporos y microporos, sin embargo; permite observar cómo se encuentra aglomerado y distribuido el carbón activado. Para poder conocer a detalle la naturaleza del poro y su tamaño es necesario implementar otras técnicas como el método de Brunauer – Emmett y Teller (BET).

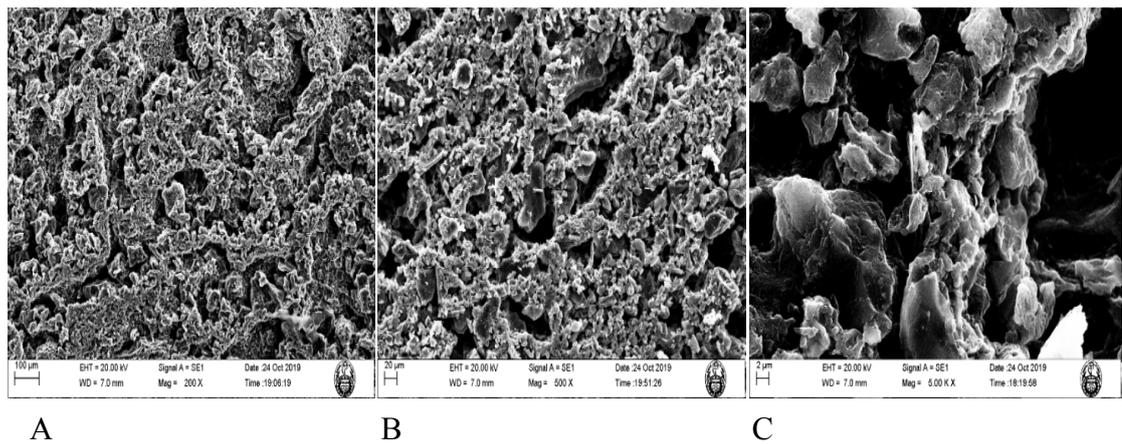


Figura 4.5. Micrografías SEM de película de carbón activado a diferentes magnificaciones: A. 200 X, B. 500 X, C. 5000 X. Fuente [Fotografía propia]

#### 4.2.5 Superficie específica y porosidad

En la sección anterior observamos algunas de las características respecto a la morfología de la superficie del electrodo de carbón activado, sin embargo, la información proporcionada no permite conocer la naturaleza de los poros ni el tamaño promedio de los mismos. En la sección 3.6 se estudió la técnica de Brunauer – Emmett y Teller (BET) en la cual aplicando una serie de procedimientos que incorpora un degasificado a 80 °C durante dos horas se logra conocer el valor del área específica mediante el uso del equipo Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer. La tabla 4.5 muestra dicho valor y el tipo y tamaño de poros encontrados en la muestra que compone la película de carbón activado.

Tabla 4.5 Superficie específica y tamaño de poro. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra            | Superficie<br>BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | Superficie<br>mesoporos<br>(m <sup>2</sup> /g) | Superficie<br>microporos<br>(m <sup>2</sup> /g) | Tamaño de<br>Poro<br>(nm) |
|--------------------|--|--|---|---------------------------|
| Carbón<br>Activado | 33 ± 1                                   | 33 ± 1   | S/presencia                                     | 12,5                      |

Los poros se consideran de geometría cilíndrica y los resultados determinan que en la película de carbón activado no existe presencia de microporos, siendo los mesoporos los únicos responsables del proceso de adsorción de especies iónicas para este tipo de electrodo.

#### 4.2.6 Desalinización mediante desionización capacitiva

Uno de los objetivos principales de la investigación es el estudio del proceso de desalinización mediante la técnica de desionización capacitiva con el uso de electrodos a base de carbón activado, en las secciones anteriores hemos descrito los modelos físico-químicos que explican matemáticamente el proceso de adsorción iónica. La tabla 4.6 exhibe los valores de las distintas propiedades que presentan dichos electrodos.

Tabla 4.6 Propiedades: electrodo de carbón activado. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra         | Resistencia eléctrica laminar ( $\Omega/\text{sqr}$ ) | Capacitancia específica (F/g) | Superficie BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Tamaño de Poro (nm) |
|-----------------|---|-------------------------------|--|---------------------|
| Carbón Activado | 0,230   | 69,4                          | $33 \pm 1$                               | 12,5                |

Se procede a evaluar el proceso de desalinización según la configuración mostrada en la figura 4.6. La diferencia de potencial suministrado al dispositivo o unidad de desalinización es aplicada desde una fuente de corriente continua Pell'Tron 3005D mientras que el agua salada, con concentración molar conocida, es bombeada con el equipo MasterFlex L/S Digital Dispensing Pump Drives (bomba peristáltica) que proporciona un caudal constante. El agua desalinizada pasa inicialmente por un recipiente de volumen controlado en donde se efectúa la medición del cambio en la concentración molar del electrolito, este registro de datos se realiza en tiempo real a través del equipo de medición Hanna Multiparameter HI5522 y el agua desalinizada es colectada en un recipiente adicional. El proceso de evaluación comienza midiendo

el valor de la concentración inicial del agua salada  $C_0$  en el volumen de control y energizando la unidad de desalinización a un voltaje  $V$  determinado, cabe señalar que el voltaje no debe exceder el valor de 1,2 V para evitar reacciones químicas como la hidrólisis del agua, simultáneamente se enciende la bomba peristáltica y se inyecta agua salada a un caudal  $Q$  constante. La evolución temporal del descenso de la concentración del agua salada (electrolito) determinará la secuencia para cada etapa del proceso de desalinización. La figura 4.7 muestra cada etapa del proceso mediante el análisis de su curva característica, en donde la región I corresponde a la etapa de adsorción iónica la cual ocurre en un tiempo  $t_a$  y representa el tiempo en el que el electrodo se satura y ya no puede adsorber más especies iónicas llegando a un valor de concentración mínima  $C_{min}$ , seguido de una región II en donde sin alterar el voltaje suministrado por la fuente de poder el valor de la concentración después de un tiempo  $t_m$  retorna a su valor de concentración inicial  $C_0$  [130].

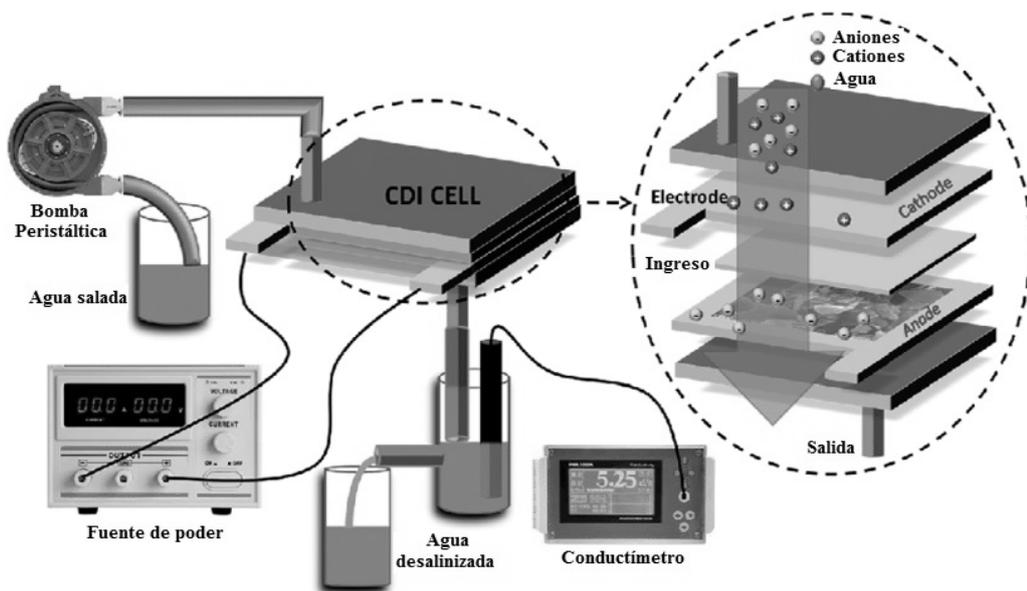


Figura 4.6. Diagrama específico del proceso de desalinización mediante desionización capacitiva. Fuente [134]

La región III constituye la etapa de desorción en la cual el voltaje suministrado por la fuente es eliminado de forma permanente o se invierte la polaridad por un periodo corto de tiempo originando un incremento en el valor de la concentración, respecto al valor inicial, hasta un valor máximo  $C_{max}$  en donde el electrodo logra desorber una gran cantidad de iones que fueron retenidos durante la etapa de adsorción, este valor máximo de concentración dependerá del procedimiento que se efectúe en esta etapa (desorción) siendo la inversión de la polaridad lo que conduce a un valor mayor de  $C_{max}$  respecto al modo en donde solo se procede con la anulación del potencial. Por último, la región IV constituye al igual que la III una etapa de normalización donde el valor de la concentración del electrolito nuevamente alcanza su valor inicial  $C_0$ . Todas estas etapas, seguidas una a continuación de otra, constituyen un ciclo en el proceso de desalinización y los valores mínimos y máximos de concentración, así como el tiempo de adsorción y desorción determinaran: la eficiencia del proceso de desalinización, la capacidad específica de adsorción de sal de los electrodos y la eficiencia energética del dispositivo o unidad de desalinización [131].

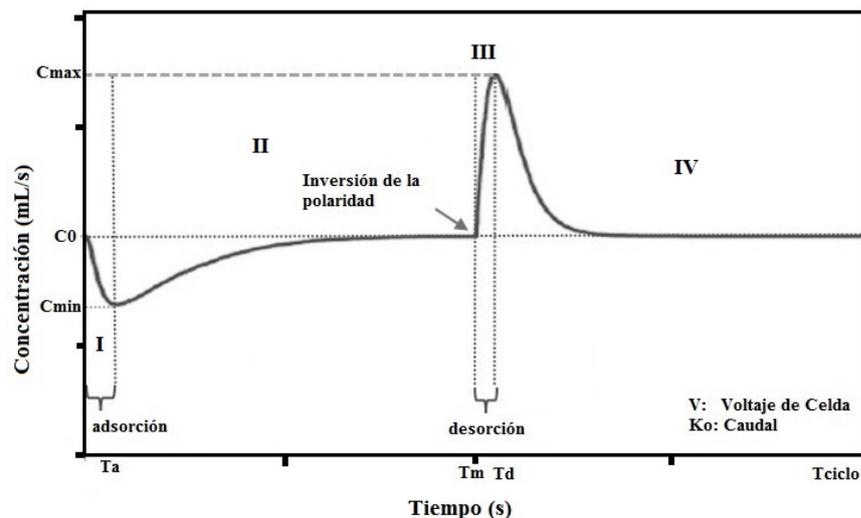


Figura 4.7. Curva característica del proceso de desalinización. Fuente [Elaboración propia].

La figura 4.8 muestra distintas curvas, que corresponden a la evolución temporal de la concentración para diferentes valores de caudal, durante el proceso de desalinización. Se considera un voltaje igual a 1,2 V para el dispositivo que agrupa un total de nueve celdas de desionización y concentración inicial del electrolito en 0,21 molar.

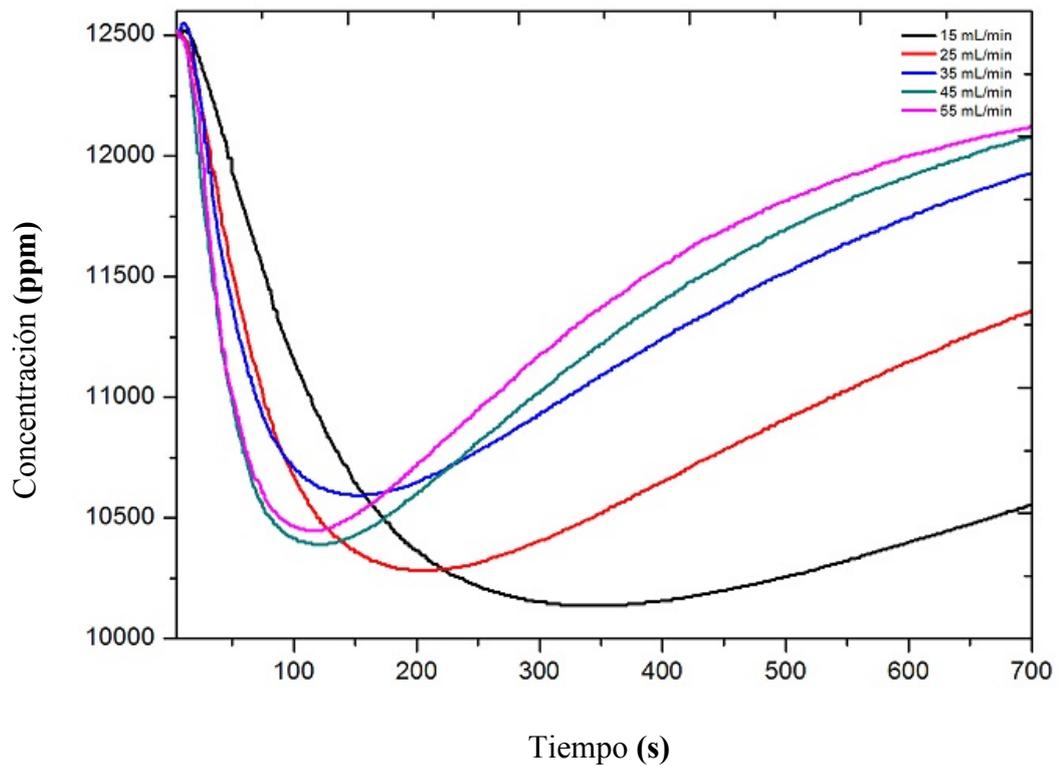


Figura 4.8. Variación de la concentración en el proceso de desalación a diferentes caudales 1,20 V y 0,21 molar (usando electrodos de carbón activado). Fuente [Elaboración propia].

Dado que el interés radica en evaluar la capacidad de adsorción de iones que poseen los electrodos y/o la unidad de desalinización centraremos nuestro estudio en la región I, en donde considerando solo el proceso de adsorción podemos definir los siguientes parámetros:

#### 4.2.6.1 Sal removida en un ciclo ( $N_{eff}$ )

Este parámetro determina el valor de la cantidad de sal promedio ( $mg$ ), que pueden retener los electrodos (en conjunto) durante el proceso de desalinización, matemáticamente se puede expresar según la ecuación 4.3. La figura 4.9 muestra como varia el  $N_{eff}$  en función al caudal de ingreso, siendo 157 mg el valor más alto en masa de sal proveniente del electrolito que los electrodos pueden retener y corresponde a un caudal de 15 ml/min.

$$N_{eff} = \int_{t_{c,0}}^{t_{c,f}} Q [C_o - C(t)] dt \quad (4.3)$$

Donde:  $Q$  es el caudal ( $\frac{ml}{min}$ ),  $C_o$  es la concentración de sal al inicio ( $\frac{g}{ml}$ ),  $C(t)$  es la concentración de sal que varía en el tiempo durante la adsorción ( $\frac{g}{ml}$ ),  $t_{c,0}$  corresponde al tiempo inicial en el cual se energiza la celda y  $t_{c,f}$  es el tiempo que demora el sistema hasta alcanzar el equilibrio ( $min$ ).

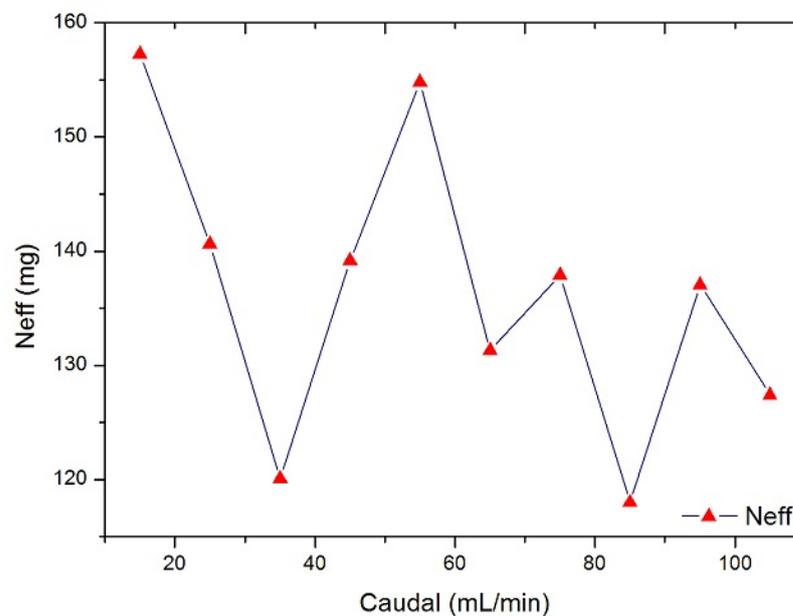


Figura 4.9. Sal removida ( $N_{eff}$ ) en un proceso CDI como función del caudal de ingreso del electrolito. Fuente [Elaboración propia]

#### 4.2.6.2 Eficiencia porcentual de remoción de sal (SAR)

Determina el valor de la eficiencia del sistema, expresado en porcentaje, cuando se remueve cierta cantidad de sal de una solución electrolítica durante la adsorción, matemáticamente se puede expresar según la ecuación 4.4. La figura 4.10 muestra como varia el *SAR* en función al caudal de ingreso, siendo 14.1 % el valor porcentual más alto y que corresponde a la cantidad de sal retenida en el proceso de desalinización respecto a la cantidad de sal que había inicialmente en el volumen de agua salada que ingresó a la celda, este valor se consigue a un caudal de 15ml/min.

$$SAR = \frac{\int_{t_{c,0}}^{t_{c,f}} [C_o - C(t)] dt}{C_o(t_{c,f} - t_{c,0})} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

Donde:  $C_o$  es la concentración de sal al inicio ( $\frac{g}{ml}$ ),  $C(t)$  es la concentración de sal que varía en el tiempo durante la adsorción ( $\frac{g}{ml}$ ),  $t_{c,0}$  corresponde al tiempo inicial en el cual se energiza la celda y  $t_{c,f}$  es el tiempo que demora el sistema hasta alcanzar el equilibrio (*min*).

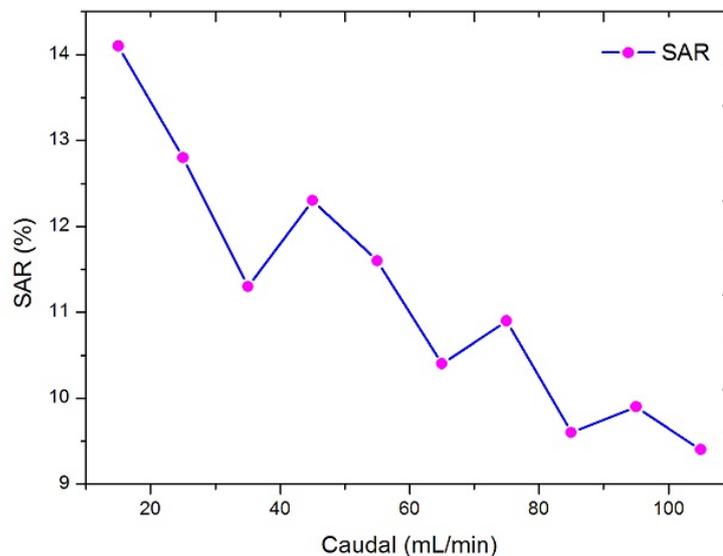


Figura 4.10. Eficiencia porcentual de remoción de sal (*SAR*) en función del caudal de ingreso, para un proceso de desalinización. Fuente [Elaboración propia]

#### 4.2.6.3 Capacidad de adsorción de sal (SAC)

Se define como la capacidad que tiene el electrodo de poder retener cierta cantidad de sal (mg) por unidad de masa del electrodo (g), matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

$$SAC = \frac{(C_0 - C_D) \cdot V}{m_{at}} \quad (4.5)$$

Donde:  $C_0$  es la concentración de sal al inicio ( $\frac{g}{ml}$ ),  $C_D$  es la concentración en el equilibrio ( $\frac{g}{ml}$ ),  $V$  es el volumen de electrolito que pasa a través de la celda hasta cuando se alcanza el equilibrio y  $m_{at}$  es la masa activa total de los electrodos que componen la celda (g).

La figura 4.11 muestra la variación de la capacidad de adsorción (SAC) de sal como función del tiempo en el cual el valor más alto se obtiene para el tiempo en el cual los electrodos se saturan y ya no pueden retener o adsorber iones (equilibrio).

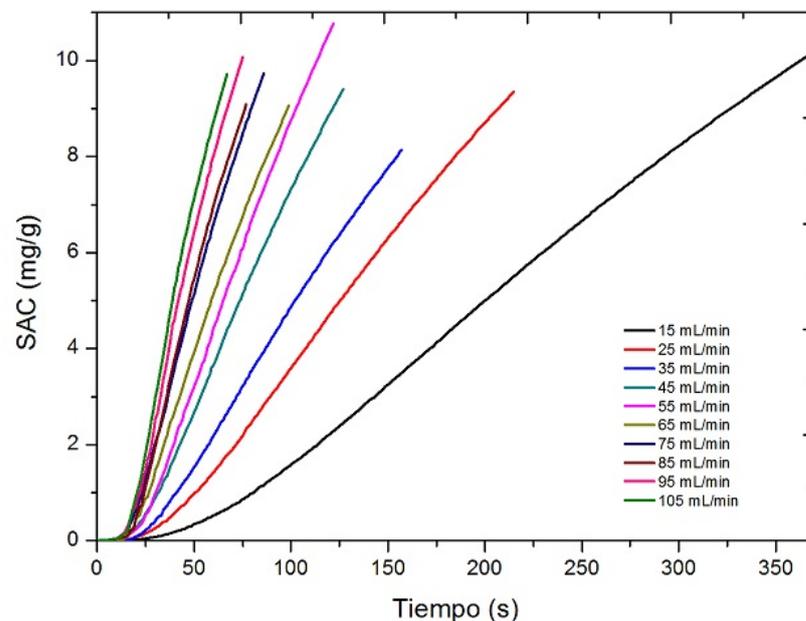


Figura 4.11. Evolución de la capacidad de adsorción de sal en función del tiempo  $SAR(t)$ . Fuente [Elaboración propia]

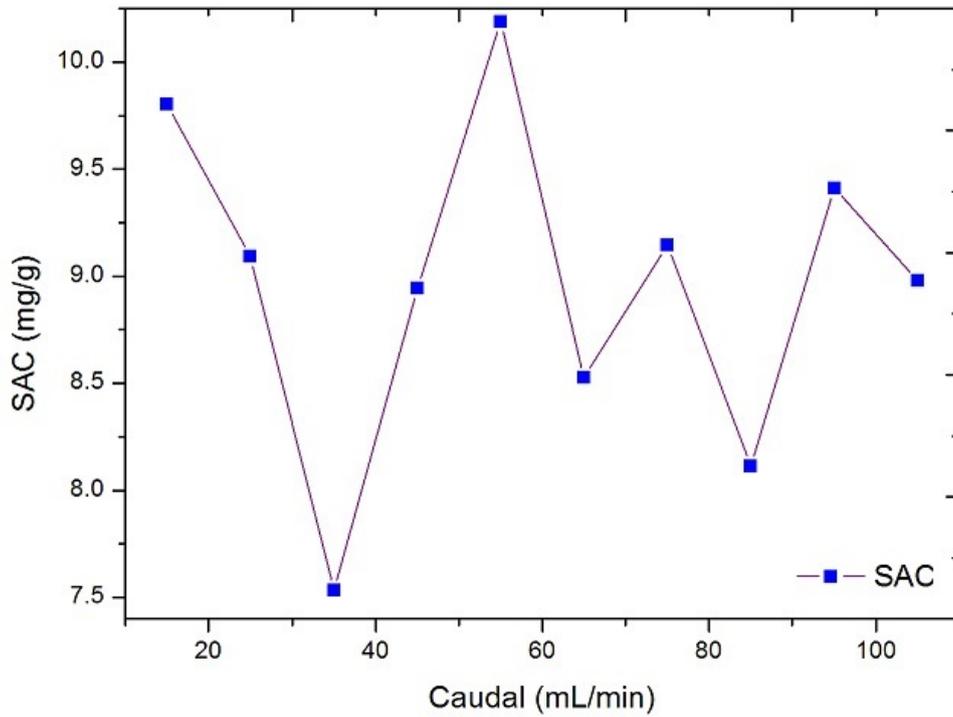


Figura 4.12. Evolución de la capacidad de adsorción de sal en función al caudal de ingreso  $SAR(Q)$ . Fuente [Elaboración propia]

#### 4.2.6.4 Tasa de adsorción de sal (ASAR)

Este parámetro determina la tasa o ratio de adsorción de sal en una unidad de tiempo ( $\frac{mg\ s^{-1}}{g}$ ) y se puede definir tanto para la etapa de adsorción (ciclo de carga) y/o también para el ciclo completo (carga/descarga). Se calcula mediante:

$$ASAR = \frac{SAC}{\Delta t} = \frac{(C_0 - C_D) \cdot V}{m_{at} \cdot \Delta t} \quad (4.6)$$

Donde:  $SAC$  es la capacidad de adsorción de sal ( $\frac{mg}{mg}$ ) y  $\Delta t = t_{c,0} - t_{c,f}$  es el tiempo en el cual concluye la etapa de adsorción (s).

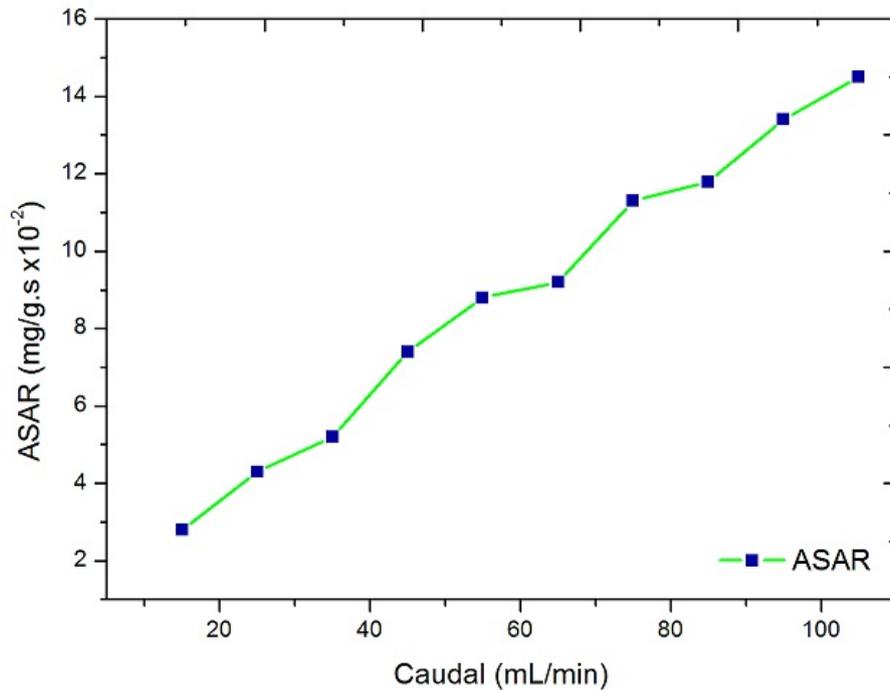


Figura 4.13. Evolución de la tasa de adsorción de sal en función al caudal de ingreso  $ASAR(Q)$ . Fuente [Elaboración propia]

La tabla 4.7 muestra los valores de los parámetros: sal removida en un ciclo  $N_{eff}$ , eficiencia porcentual de remoción de sal SAR, capacidad de adsorción de sal SAC y tasa de adsorción de sal ASAR, que corresponden a un proceso de desalinización por desionización capacitiva donde la concentración inicial del electrolito es 0,21 Molar y la diferencia de potencial entre los electrodos que conforman la celda es 1,20 V. La celda consiste de 09 pares de electrodos con una masa activa total equivalente a 21,6 g, la evaluación se realiza a una temperatura del ambiente de 23 °C y se varía el caudal de ingreso del electrolito a la celda desde 15 ml/min hasta 105 ml/min en intervalos de 10 ml/min.

Tabla 4.7 Parámetros de desalinización en CDI para electrodos de CA/CA. Fuente [Elaboración propia]

| Caudal<br>$\frac{ml}{min}$ | $n_{eff}$<br>$mg$ | SAR<br>%    | SAC<br>$\frac{mg}{g}$ | ASAR<br>$\frac{mg \cdot s^{-1}}{g} \cdot 10^{-2}$ |
|----------------------------|-------------------|-------------|-----------------------|---|
| 15                         | <b>157</b>        | <b>14,1</b> | 9,8                   | 2,8   |
| 25                         | 141               | 12,8        | 9,1                   | 4,3   |
| 35                         | 120               | 11,3        | 7,5                   | 5,2   |
| 45                         | 139               | 12,3        | 8,9                   | 7,4   |
| 55                         | 155               | 11,6        | <b>10,2</b>           | 8,8   |
| 65                         | 131               | 10,4        | 8,5                   | 9,2   |
| 75                         | 138               | 10,9        | 9,1                   | 11,3  |
| 85                         | 118               | 9,6         | 8,1                   | 11,8  |
| 95                         | 137               | 9,9         | 9,4                   | 13,4  |
| 105                        | 127               | 9,4         | 9,0                   | <b>14,5</b>                                       |

#### 4.2.6.5 Consumo energético específico (SEC)

Una de las principales consideraciones tecnológicas en el estudio de la desionización capacitiva es el consumo energético, el cual se normaliza como: Consumo energético específico SEC que es independiente de la escala del sistema. En los procesos de desalación basados en eliminación de sal como la osmosis inversa o destilación térmica la salinidad del agua es prácticamente nula y el SEC se define como la energía consumida por unidad de volumen de agua producida (J/l, kWh/m<sup>3</sup>). Sin embargo, el SEC más utilizado en CDI se define como la energía consumida para eliminar una cierta cantidad de sal (J/mmol, J/mg) y esto se debe a que existe un amplio espectro de salinidad del agua que corresponde a diversos estudios realizados. Independientemente de su definición el SEC como una medida absoluta del consumo de energía no se puede

emplear para cuantificar la eficiencia con la que se gasta energía para lograr una separación determinada debido que algunos procesos de separación son más difíciles de lograr y por lo tanto requieren más energía. Cabe señalar que esta dificultad de separación puede cuantificarse usando la energía libre de separación específica de Gibbs [132].

Un proceso de separación genérico puede definirse mediante la concentración inicial  $C_0$ , la concentración de equilibrio  $C_D$ , la concentración máxima  $C_B$  que corresponde a la concentración de la salmuera en el momento en que los electrodos desorben la mayor parte del contenido de sal que habían logrado retener y la recuperación del agua  $\gamma = \frac{V_D}{V_0}$ , definido como la fracción volumétrica del agua de alimentación recuperada en forma de agua desalinizada. Se puede demostrar que se cumple la siguiente relación:

$$C_0 = C_B(1 - \gamma) + C_D \cdot \gamma \quad (4.7)$$

La figura 4.14 muestra gráficamente cómo se puede expresar mediante una línea, que contiene toda la información, definir fácilmente una separación. Una observación interesante es que el factor  $\gamma$  puede evaluarse directamente mediante la relación:  $C_B - C_0$  o también:  $C_0 - C_D$  esto nos plantea que una comparación intuitiva entre dos procesos de separación se puede realizar simplemente yuxtaponiendo dos líneas de separación entre sí.

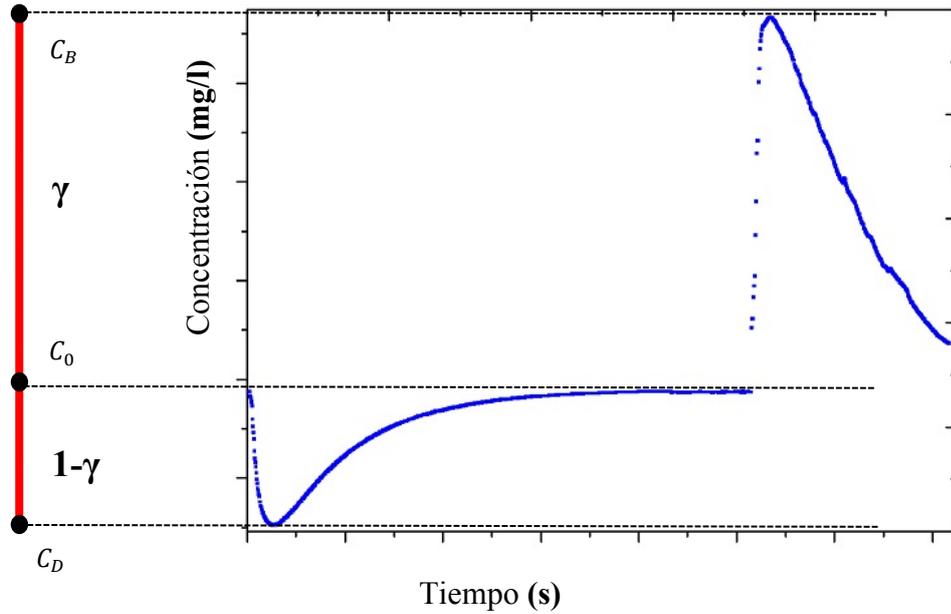


Figura 4.14. Línea de separación de procesos de desalinización adsorción máxima y desorción máxima respecto a la concentración inicial. Fuente [Elaboración propia]

Un proceso de desalinización termodinámicamente reversible siempre requiere una cantidad mínima de energía para generar una unidad de volumen de solución diluida. Esta energía termodinámicamente mínima suele denominarse energía libre de Gibbs específica de separación  $\Delta g$ , la cual puede ser determinada calculando el cambio de entropía del sistema inducido por la separación [133].

$$\Delta g = nRT \left\{ \frac{C_0}{\gamma} \ln \left[ \frac{C_0 - \gamma C_D}{C_0(1-\gamma)} \right] - C_D \ln \left[ \frac{C_0 - \gamma C_D}{C_D(1-\gamma)} \right] \right\} \quad (4.8)$$

Donde:  $n$  es el factor de Van't Hoff,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura absoluta. Nos centraremos en el estudio de las soluciones ideales de electrolitos fuertes 1:1 es decir, totalmente disociadas, lo cual implica  $n = 2$ . Sin embargo, la ecuación 4.8 es aplicable a cualquier solución ideal de electrolitos fuertes con un factor de Van't Hoff determinado. Se puede observar que  $\Delta g$  a diferencia de la energía libre de Gibbs total de separación es independiente de la escala debido a que

es un valor específico. Este valor de  $\Delta g$  determina, en cantidad, la dificultad de lograr una separación mediante un proceso de desionización capacitiva y puede servir como referencia para evaluar la eficiencia energética relativa de tal proceso. El SEC de diferentes procesos de desionización capacitiva puede ser calculado según la ecuación 4.9 siempre y cuando la energía liberada en la etapa de descarga sea recuperada.

$$SEC = \frac{1}{V_D} \int_{t_{c,0}}^{t_{c,f}} V_{cell}(t) \cdot i(t) dt \quad (4.9)$$

Donde:  $V_D = Q \cdot (t_{c,f} - t_{c,0})$  es el volumen ( $ml$ ),  $Q$  es el caudal ( $ml/min$ ),  $V_{cell}(t)$  e  $i(t)$  son el voltaje ( $V$ ) y la intensidad de corriente ( $A$ ), respectivamente, que dependen del tiempo.

La tabla 4.8 muestra diversos valores de consumo energético específico para un proceso de desalinización por desionización capacitiva con voltaje de celda de 1,20 V a diferentes caudales.

Tabla 4.8 Valores del consumo energético específico SEC correspondiente al volumen de agua diluida. Fuente [Elaboración propia]

| Caudal<br>$\frac{mL}{min}$ | Volumen<br>agua diluida<br>$mL$ | Tiempo del<br>ciclo<br>$s$ | Voltaje Celda<br>$V$ | SEC<br>$\frac{W \cdot h}{m^3}$ |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|
| 25                         | 107                             | 2060                       |                      | 318,1                          |
| 45                         | 111                             | 1393                       |                      | 223,6                          |
| 55                         | 113                             | 1334                       |                      | <b>217,8</b>                   |
| 65                         | 130                             | 1166                       | 1.2                  | 192,0                          |
| 75                         | 113                             | 1022                       |                      | 186,9                          |
| 85                         | 153                             | 911                        |                      | 169,3                          |
| 95                         | 127                             | 848                        |                      | 156,2                          |

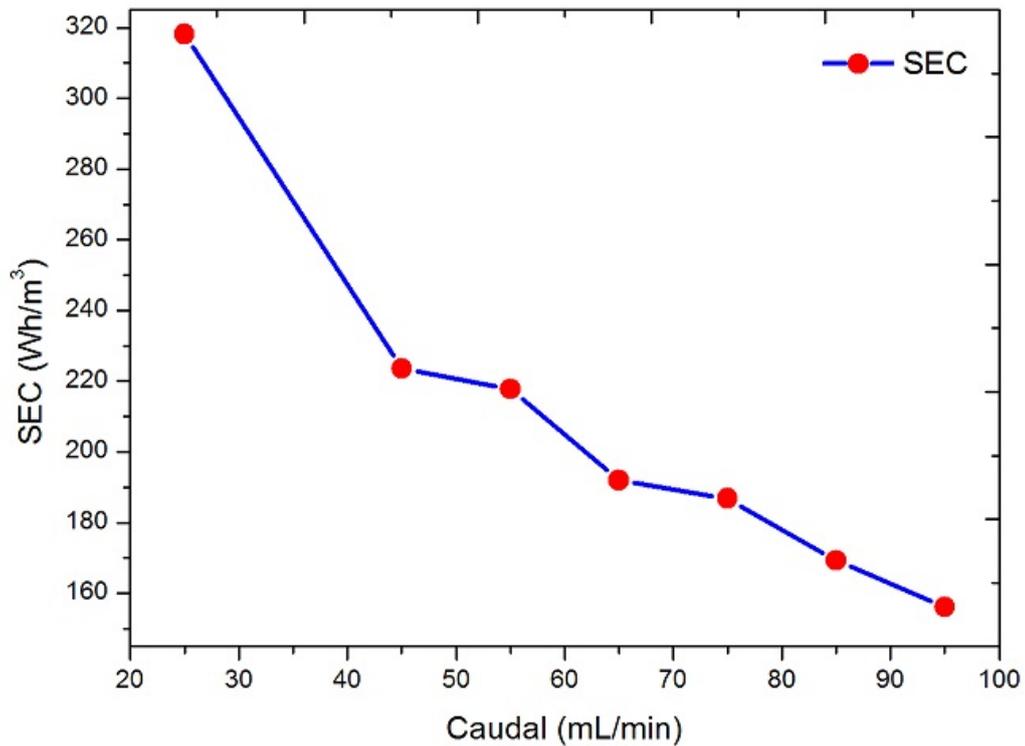


Figura 4.15. Evolución del consumo energético específico en función al caudal de ingreso  $SEC(Q)$ . Fuente [Elaboración propia]

### 4.3 Caracterización del polvo de Oxido de Zinc

En la sección 3.2.1.2 se hizo referencia al proceso de obtención del polvo de óxido de zinc por el método de tratamiento hidrotérmal y se describieron las ventajas de su aplicación. Sin embargo, a pesar que la ventaja principal del método es de no incorporar altas temperaturas durante el proceso (menores a 100 °C) la calidad del producto es inferior respecto a otros. Para conocer el tipo de óxido de zinc resultante es necesario efectuar pruebas de contrastación por difracción de rayos X y conocer el tipo de geometría por microscopía electrónica de barrido.

### 4.3.1 Difracción de Rayos X

Una vez obtenido el polvo de óxido de zinc es necesario evaluar si no contiene impurezas, análogamente al caso del grafito y del carbón activado por medio de la técnica DRX evaluamos sus características. La figura 4.16 muestra el espectro de difracción de rayos X de la muestra en polvo el cual al contrastar con las referencias y la base de datos del equipo se verifica la obtención del producto deseado (en referencia al método de síntesis).

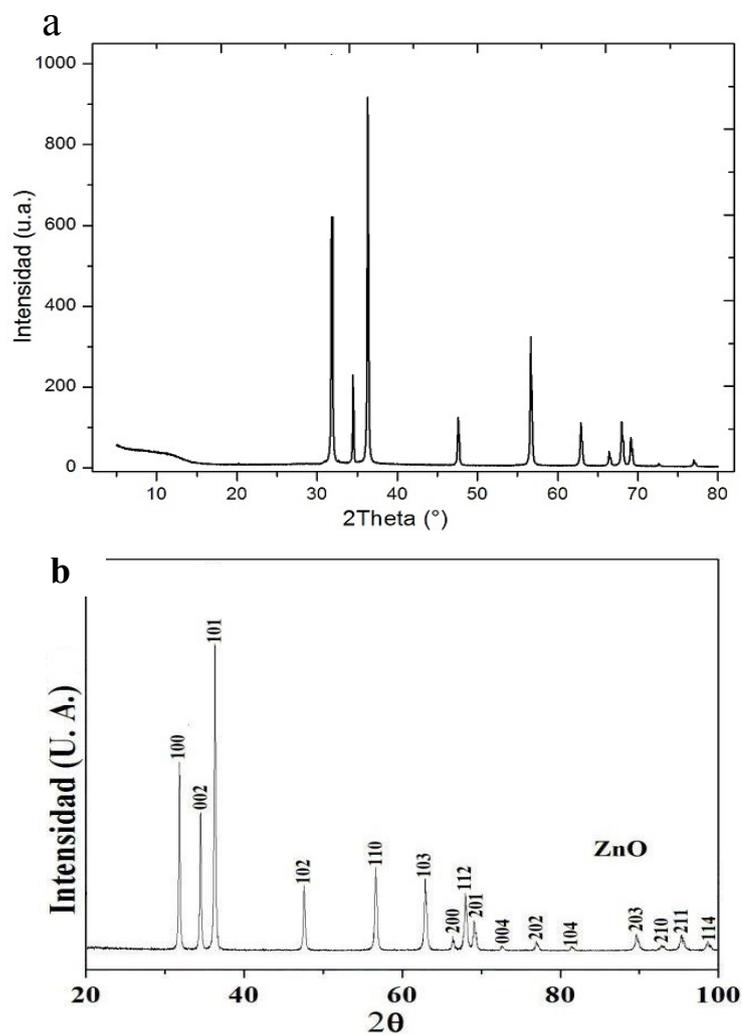


Figura 4.16. Difractograma del ZnO. a. Experimental, b. Referencia DRX ZnO. Fuente [124]

#### 4.3.2 Características morfológicas del polvo de óxido de zinc

La técnica DRX permitió determinar que la síntesis realizada no contiene impurezas, sin embargo, el óxido de zinc presenta una gran variedad de estructuras cristalinas y es importante clasificar la forma de la estructura y su tamaño ya que de ello dependerá si el procedimiento seguido es el adecuado para los objetivos inicialmente planteados. La figura 4.17 muestra la morfología de la estructura del óxido de zinc obtenido y también su tamaño, en donde se observan geometrías erizadas en la cual las ramificaciones están en el orden de las nano varillas, esto nos plantea una idea intuitiva y hace suponer que al adicionar a nuestra solución prístina el polvo de óxido de zinc que contiene estas estructuras el valor de la superficie específica del nuevo composite deberá ser mayor favoreciendo el proceso de adsorción de las especies iónicas.

Cabe señalar, dadas las micrografías, que el proceso de nucleación se ha desarrollado en una etapa en la cual la energía suministrada para la formación del óxido de zinc ha sido lo suficiente para obtener las nanoestructuras. Además, al ser un compuesto de naturaleza polar favorecerá la afinidad con el agua que es el solvente de la sal.

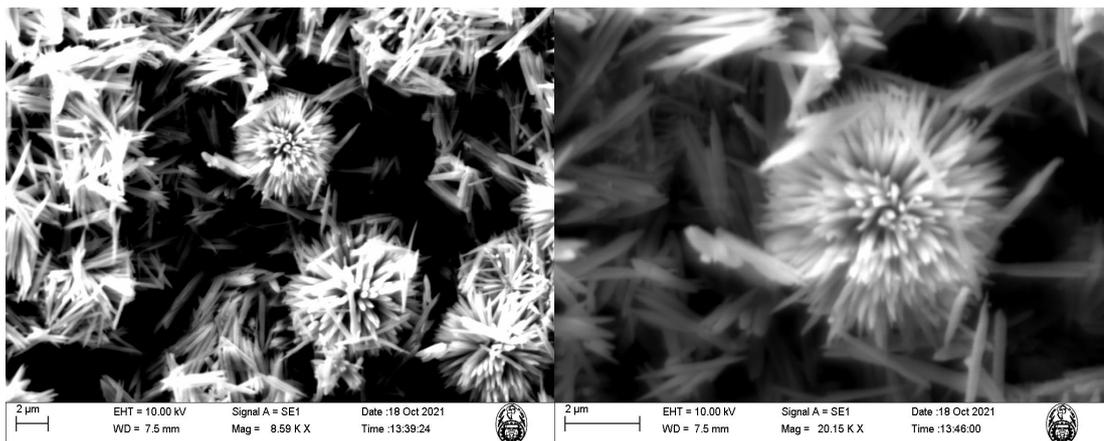


Figura 4.17. Micrografías SEM polvo de ZnO. Fuente [Fotografía propia]

#### 4.4 Características del electrodo de carbón activado/óxido de zinc

Según las evaluaciones realizadas al electrodo de carbón activado, en la sección 4.2, hemos determinado algunas características que favorecen la adsorción de especies iónicas durante el proceso de desalinización aplicando la técnica de desionización capacitiva. Sin embargo, sabemos que el agua, el cual actúa como solvente, es de naturaleza polar mientras que el carbón activado es apolar, además según las evaluaciones respecto a la porosidad no se detecta la presencia de microporos que favorecen y contribuyen en mayor medida al proceso adsorción. Es por esta razón que se propone una mejora de la capacidad adsorbente de los electrodos añadiendo nanopartículas de polvo de óxido de zinc incrementando de esta manera la porosidad con el objetivo de mejorar la mojabilidad y la capacidad de adsorción del compuesto.

##### 4.4.1 Características morfológicas de la superficie de los electrodos

En referencia a la tabla 3.2, se analiza la morfología para todas las muestras las cuales poseen diferentes porcentajes en masa de ZnO.

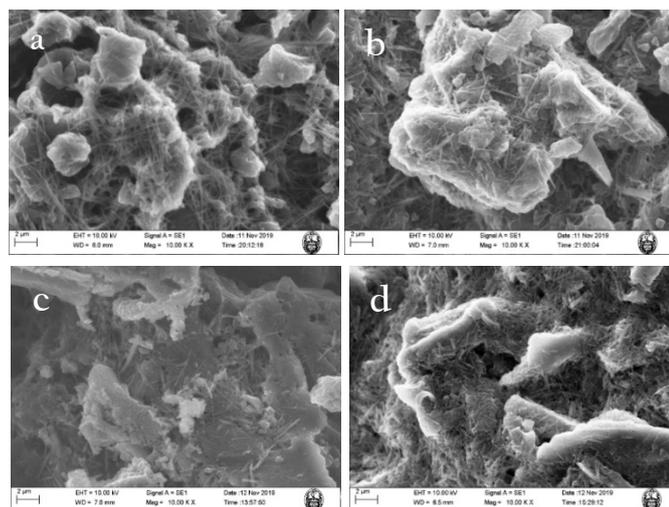


Figura 4.18. Micrografías SEM\_10KX, **a.** 3g ZnO, **b.** 5g ZnO, **c.** 7g ZnO, **d.** 9g ZnO.

Fuente [Fotografía propia]

#### 4.4.2 Capacitancia específica de electrodos a base composites de CA/ZnO

Análogamente a la sección 4.2.2, se determina la capacitancia específica para las muestras que contienen óxido de zinc, dichas muestras son descritas en la tabla 3.2 y se procede a efectuar las mediciones usando los mismos parámetros que fueron empleados anteriormente.

La tabla 4.9 muestra los valores de la Capacitancia específica  $C_S$  para tales muestras, debemos recordar que la capacidad de absorción iónica que poseen nuestros electrodos está relacionada, de manera directa, con su capacitancia específica. Donde a mayor  $C_S$  mayor será la capacidad de retener iones.

Tabla 4.9. Cálculo de la Capacitancia específica  $C_S$  por Voltamperometría Cíclica. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra | Integral<br>(A.V) | $\Delta V$<br>(V) | $v$<br>(V/s) | Masa activa<br>(mg) | $C_S$<br>(F/g) |
|---------|-------------------|-------------------|--------------|---------------------|----------------|
| 01      | 0,0993            |                   |              |                     | 160,8          |
| 02      | 0,15748           | 1                 | 0,05         | $6,2 \pm 0.1$       | 255,2          |
| 03      | 0,17744           |                   |              |                     | 287,7          |
| 04      | 0,19094           |                   |              |                     | 309,9          |

La figura 4.19 muestra cómo se incrementa la capacitancia específica al incrementar la masa de polvo de ZnO que se añade a la solución de carbón activado.

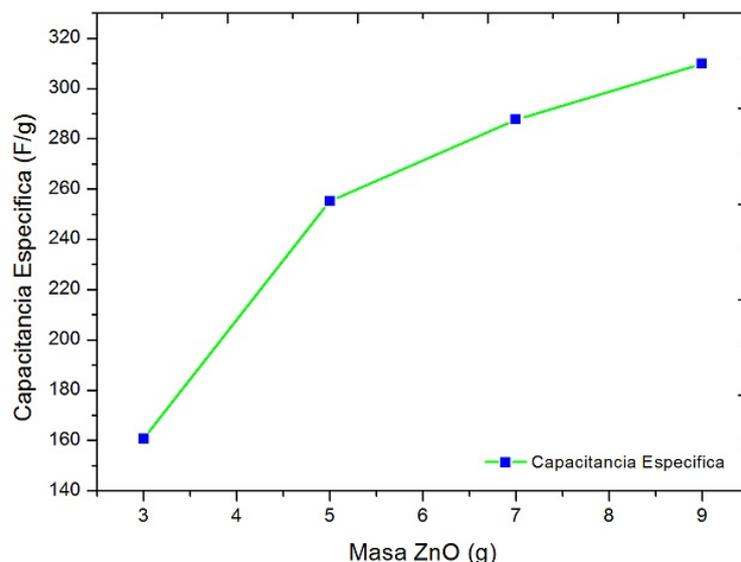


Figura 4.19. Capacitancia Específica del CA/ZnO en función a la masa de ZnO. Fuente [Elaboración propia]

#### 4.4.3 Área efectiva y porosidad

En la sección 4.2.5 se realizaron estudios respecto a la porosidad del compuesto de carbón activado (película del electrodo prístino), destacando que no se encontró presencia de microporos. Sin embargo, al adicionar el polvo que contiene las nanopartículas de óxido de zinc se logra verificar, mediante caracterización BET, la presencia de microporos con un tamaño promedio de poro inferior al anterior. Cabe resaltar que los microporos son los que más contribuyen a los procesos de adsorción iónica. La tabla 4.10 muestra los valores específicos del área efectiva para los mesoporos y microporos, así como también el valor del tamaño promedio de los poros del compuesto que conforma la película del electrodo de carbón activado con polvo de óxido de zinc.

Tabla 4.10 Superficie específica y tamaño de poro. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra             | Superficie BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | Superficie mesoporos<br>(m <sup>2</sup> /g) | Superficie microporos<br>(m <sup>2</sup> /g) | Tamaño de Poro<br>(nm) |
|---------------------|---------------------------------------|---|--|------------------------|
| Carbón Activado/ZnO | 182 ± 1                               | 124 ± 1                                     | 58 ± 1                                       | 8,1                    |

#### 4.4.4 Desalinización mediante desionización capacitiva

Análogamente a la sección 4.2.6 en la cual se evaluaron ciertos parámetros que determinan la factibilidad en el proceso de desalinización, mediante la aplicación de la desionización capacitiva. En esta sección se presenta una evaluación cuantitativa de dichos parámetros considerando una celda de desionización capacitiva que incorpora electrodos de carbón activado con polvo de ZnO en la proporción establecida según la tabla 3.2, dicha celda está compuesta de cinco pares de electrodos dispuestos en paralelo y que presentan un área de 49 cm<sup>2</sup> cada uno. Las pruebas consisten en hacer circular, mediante flujo continuo, una solución electrolítica de cloruro de sodio a una determinada concentración molar tal como se dispuso en la figura 3.9 y de la misma manera en la que se operó con los electrodos de carbón activado.

La tabla 4.11 muestra los valores de las principales características de los electrodos de CA/ZnO que son relevantes para diferenciar la respuesta de los parámetros frente a otros dispositivos de características similares.

Tabla 4.11 Propiedades: electrodo de CA/ZnO. Fuente [Elaboración propia]

| Muestra             | Resistencia eléctrica laminar ( $\Omega/\text{sqr}$ ) | Capacitancia específica (F/g) | Superficie BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Tamaño de Poro (nm) |
|---------------------|---|-------------------------------|--|---------------------|
| Carbón Activado/ZnO | No se puede determinar                                | 309,9                         | $182 \pm 1$                              | 8,1                 |

La tabla 4.12 muestra los principales parámetros que han sido evaluados en el proceso de desalinización mediante desionización capacitiva para diferentes valores de caudal, considerando una diferencia de potencial de 1,20 V, masa activa igual a 3,04 g y concentración inicial de aproximadamente 0,12 molar. Dichos parámetros son: la sal removida en un ciclo  $n_{eff}$ , la eficiencia porcentual de remoción de sal SAR, la capacidad de adsorción de sal SAC y la tasa de adsorción de sal ASAR, en donde la variación de la concentración del electrolito, respecto del tiempo, se muestra en la figura 4.20.

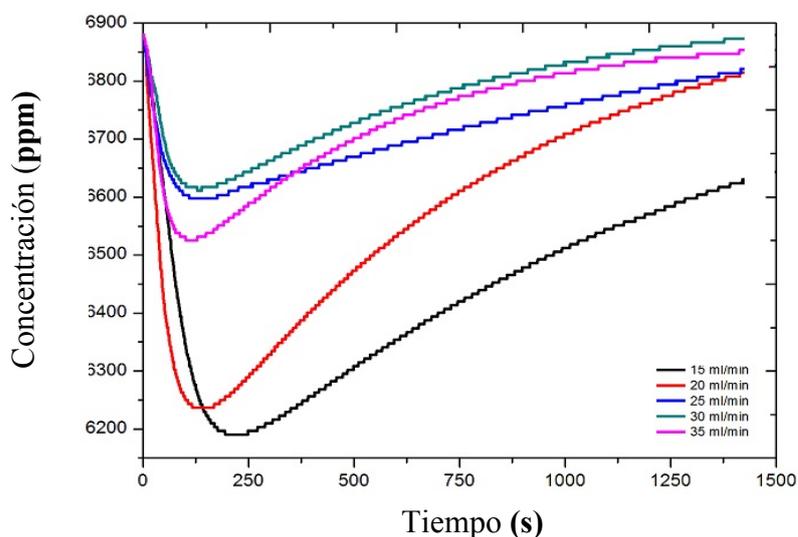


Figura 4.20. Variación de la concentración en CDI a diferentes caudales, 1.2V y 0.1 Molar, electrodo de CA/ZnO. Fuente [Elaboración propia]

Tabla 4.12 Parámetros de desalinización en CDI para electrodos de CAZnO/CAZnO.

Fuente [Elaboración propia]

| Caudal<br>$\frac{mL}{min}$ | $n_{eff}$<br>$mg$ | SAR<br>%   | SAC<br>$\frac{mg}{g}$ | ASAR<br>$\frac{mg \cdot s^{-1}}{g} \cdot 10^{-2}$ |
|----------------------------|-------------------|------------|-----------------------|---|
| 15                         | <b>24,0</b>       | 7,1        | <b>11,2</b>           | 5,7   |
| 20                         | 19,5              | <b>7,2</b> | 8,3                   | <b>7,1</b>  |
| 25                         | 12,1              | 3,8        | 4,4                   | 3,9   |
| 30                         | 15,4              | 3,4        | 5,8                   | 4,4   |
| 35                         | 17,9              | 4,4        | 7,0                   | 6,8   |

## CONCLUSIONES

Finalizando la presente investigación, mediante la revisión literaria de los procesos involucrados y en contraste con la parte experimental se concluye lo siguiente:

- En función a las condiciones y técnicas de preparación respecto a la solución que compone la película activa de los electrodos, se puede establecer que la proporción adecuada entre reactivos y solventes es aquella que incorpora una masa de aglutinante entre el 10 y 20 % en masa respecto a la masa de Carbón Activado, de igual manera se evaluó que al agregar una masa alrededor del 30 % en masa de reticulante, respecto a la masa de CA, las propiedades de absorción iónica mejoraban notablemente. Esto puede ser apreciado comparando los valores de las capacitancias exhibidos en la tabla 4.3.
- La adición de ciertos óxidos metálicos, en nuestro caso: óxido de zinc, mejora notablemente la capacidad de adsorción de los electrodos ya que se incrementa su mojabilidad, el área específica y se logra obtener superficies con presencia de microporos los cuales son los responsables de la adsorción. Esto corresponde al evaluar la capacidad de adsorción de sal para electrodos de CA y electrodos de CA/ZnO en donde sus valores son 10,2 mg/g y 11,2 mg/g respectivamente en condiciones de menor área y menor cantidad de electrodos para el CA/ZnO por dispositivo de desalinización.
- La película de carbón activado sobre el sustrato de grafito reduce su resistencia de lámina en un orden de magnitud, pero esta puede ser nuevamente recuperada al adicionar algún óxido metálico.
- Se logra demostrar experimentalmente que la capacitancia específica de los

electrodos está íntimamente relacionada con la capacidad de absorción iónica, en donde el modelo de Gouy Chapman y Stern proporcionan una buena aproximación para electrolitos con baja concentración molar. Esta demostración hace prevalecer que el primer parámetro a caracterizar corresponde justamente a conocer el valor de la capacitancia.

- En el proceso de desalinización mediante el sistema hidro-dinámico correspondiente a la figura 3.14 se logra determinar que el caudal es parámetro relevante ya que diferentes valores de SAC se obtienen en función a ciertos valores de caudal y esto verifica que para un escalamiento del proceso este valor debe ser considerado dentro de la estructura ingenieril.
- El tiempo de vida de los electrodos decae lentamente con cada ciclo de desalinización lo cual implica que la aplicación de la desionización capacitiva es una alternativa viable en término de costos para los procesos en los cuales se requiera remover iones del agua.
- El consumo energético específico para cierto volumen de agua limpia con el uso de electrodos a base de carbón activado se determinó en  $217,8 \text{ Wh/m}^3$  lo cual lo convierte en una alternativa atractiva en términos de costo de producción e impacto ambiental y un posible competidor a futuro con otras tecnologías de desalinización.
- Siguiendo la reproducibilidad científica se pueden elaborar electrodos de bajo costo, mediante el uso de técnicas de manufactura que no impliquen costosos equipos ya que la evaluación de la respuesta de los electrodos se establece netamente durante el proceso de desalinización al evaluar los parámetros estandarizados.

## REFERENCIAS

- [1] Organización Mundial de la Salud. (21 de marzo de 2022). Guías para la calidad del agua de consumo humano. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1>
- [2] Gleick, P. H.; Palaniappan, M. Peak water limits to freshwater withdrawal and use. *PNAS*, **2010**, 107(25), 11155–11162. <https://doi.org/10.1073/pnas.1004812107>
- [3] Organización Mundial de las Naciones Unidas. (22 de marzo 2022). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2022. <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2022/>
- [4] Asamblea general de las Naciones Unidas (3 de agosto de 2010). Resolución A/RES/64/292. El derecho humano al agua y el saneamiento. [https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/human\\_right\\_to\\_water.shtml](https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/human_right_to_water.shtml)
- [5] Byrne, R. H.; Duxbury, A.; Mackenzie, F. Seawater. *Encyclopedia Britannica*. **2022**. <https://www.britannica.com/science/seawater>
- [6] Al-Sofi, M. Seawater desalination - SWCC experience and vision. *Desalination*, **2001**, 1(3),121-139. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00145-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00145-X)
- [7] Zhao, R.; Porada, S.; Biesheuvel, P.M.; Van der Wal A. Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis. *Desalination*, **2013**, 330, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.017>
- [8] Y. Oren. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). *Desalination*, **2008**, 228(1-3), 10-29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.005>
- [9] Rodríguez, M.; Lechuga, A. J.; Lloveras M. J. Análisis de los procesos para desalinización de agua de mar aplicando la inteligencia competitiva y tecnológica. *Ingeniería*, **2007**, 11(3), 5-14. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46711301>

- [10] Porada, S.; Zhao, R.; Van der wal, A.; Presser, V.; Biesheuvel, P. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Prog. Mater Sci*, **2013**, 58, 1388-1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
- [11] Suss, M. E.; Baumann, T. F.; Bourcier, W. L; Spadaccine, C. M.; Klint, R. A.; Santiago, J. G.; Stadermann, M. Capacitive desalination with flow-through electrodes. *Energy Environ. Sci*, **2012**, 5(11), 9511–9519. <https://doi.org/10.1039/C2EE21498A>
- [12] Biesheuvel, P.; Van Limpt, B.; Van der Wal, A. Dynamic absorption/desorption process model for capacitive deionization, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5636-5640. <https://doi.org/10.1021/jp809644s>
- [13] Bard, J. A.; Faulkner, L. R. Electrochemical methods, fundamentals and applications, 2nd ed. *John Wiley & Sons, Inc*, **2001**, 12 – 15.
- [14] Bockris, J. O'M.; Reddy A. K.; Gamboa M. Modern Electrochemistry. Fundamentals of Electrodeics, 2nd ed. *Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow*, **2002**, 2A, 871- 885.
- [15] Sharma, P.; Bhatti T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Convers. Manag.*, **2010**, 51(12), 2901–2912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>
- [16] Belhachemi, F.; Rael, S.; Davat, B. A physical based model of power electric double-layer supercapacitors. *Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy (Cat. No.00CH37129)*, **2000**, 3069-3076. <https://doi.org/10.1109/IAS.2000.882604>
- [17] Láng, G.G. Some remarks to the derivation of the generalized Lippmann equation. *J Solid State Electrochem*, **2020**, 24, 3039–3047. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04745-5>
- [18] Griffiths, D. J. Introduction to electrodynamics, 4a ed. *Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall*, **1999**, pp. 66 – 75.
- [19] Bergmann, E.; Voinov, M. Extension of the Gouy-Chapman double-layer theory to the interface between a liquid and a solid electrolyte. *J. Electroanal. Chem.*

- Interf. Electrochem.*, **1976**, 67(2), 145–154. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80331-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80331-2)
- [20] Huang K. Statistical Mechanics. 2nd Edition. *Wiley, New York*, **1987**, pp.73-85.
- [21] Angione, C.; Occhipinti, A.; Giuseppe, N. Satisfiability by Maxwell-Boltzmann and Bose-Einstein Statistical Distributions. *ACM J. Exp. Algorithm.*, **2015**, 19, 4–5. <https://doi.org/10.1145/2629498>
- [22] Zhao, X.; Aoki, K. J; Chen, J.; Nishiumi T. Examination of the Gouy–Chapman theory for double layer capacitance in deionized latex suspensions. *RSC Adv.*, **2014**, 4(108), 63171 - 63181. <https://doi.org/10.1039/C4RA11258J>
- [23] Bisquert, J.; Garcia, G.; Fabregat, F. Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes. *J Solid State Electrochem.*, **1999**, 3(6), 337–347. <https://doi.org/10.1007/s100080050164>
- [24] R.P. Feynman, R.B. Leighton and M. Sands: The Feynman Lectures on Physics, Vol. II. *Addison-Wesley, New York*, **1964**, Chap. 12.
- [25] Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded, 3rd ed. *CRC Press*, **1997**, 509–511. <https://doi.org/10.1201/9781315274287>
- [26] Gongadze, E.; Van Rienen, U.; Kralj-Iglič, V.; Iglič, A. Langevin Poisson-Boltzmann equation: point-like ions and water dipoles near a charged surface. *Gen. Physiol. Biophys.*, **2011**, 30, 130–137. [http://doi.org/10.4149/gpb\\_2011\\_02\\_130](http://doi.org/10.4149/gpb_2011_02_130)
- [27] Kontogeorgis, G. M.; Maribo-Mogensen, B.; Thomsen, K. The Debye-Hückel theory and its importance in modeling electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilib*, **2018**, 462, 130-152. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.004>
- [28] Nagel, J. R. Solving the generalized Poisson equation using the finite-difference method (FDM). *Lecture Notes, Dept. of Electrical and Computer Engineering, University of Utah*, **2011**.
- [29] Polat, M.; Polat, H. Analytical solution of Poisson–Boltzmann equation for interacting plates of arbitrary potentials and same sign. *J. Colloid Interface Sci.*,

- 2010, 341(1), 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.008>
- [30] Steffen, V.; Silva, E. A.; Evangelista, L. R.; Cardozo-Filho, L. Debye–Hückel approximation for simplification of ions adsorption equilibrium model based on Poisson–Boltzmann equation, *Surf. Interfaces*, **2018**, 10, 144–148. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.01.005>
- [31] Gongadze, E.; Van Rienen, Iglič A. Generalized stern models of the electric double layer considering the spatial variation of permittivity and finite size of ions in saturation regime. *Cell. Mol. Biol. Lett.*, **2011**, 16, 576. <https://doi.org/10.2478/s11658-011-0024-x>
- [32] León, E. F. La importancia del carbón mineral en el desarrollo. *Rev. Inst. investig. Fac. minas metal cienc. geogr*, **2006**, 9(18), 91–97. <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/iigeo/article/view/579>
- [33] Franklin, R. E.; Randall, J. T. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1951**, 209(1097), 196–218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>
- [34] Harris, P.; Liu, Z.; Suenaga, K. Imaging the atomic structure of activated carbon. *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20(36), 362201. <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362201>
- [35] Terzyk, A. P.; Furmaniak, S.; Gauden, P. A.; Harris, P.; Włoch, J.; Kowalczyk, P. Hyper-parallel tempering Monte Carlo simulations of Ar adsorption in new models of microporous non-graphitizing activated carbon: effect of microporosity. *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19(40), 406208. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/40/406208>
- [36] Harris, P. Fullerene-like models for microporous carbon. *J Mater Sci*, **2013**, 48, 565–577. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6788-1>
- [37] Cam, L. M.; Van Khu, L.; Ha, N. Theoretical study on the adsorption of phenol on activated carbon using density functional theory, *J Mol Model*, **2013**, 19, 4395–4402. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1950-5>
- [38] Ostrejko, R. V. Process of producing discolorizing charcoal (Patente de Estados Unidos de América US1362064A). *United states patent' office*, **1920**.

<https://patents.google.com/patent/US1362064>

- [39] Ospina, V.; Buitrago, R.; López, D. P. Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. *Tecno Lógicas*, **2014**, 17(32), 75-84. [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0123-77992014000100008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-77992014000100008&lng=en&nrm=iso)
- [40] Van Heek, K. H.; Mühlen, H. J. Chemical Kinetics of Carbon and Char Gasification. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, **1991**, 192. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-3310-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3310-4_1)
- [41] Plaza R., M. (2015). Carbón activado: evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono (Tesis doctoral, Universidad de Alicante). <http://hdl.handle.net/10045/47053>
- [42] Marsh, H.; Rodríguez, F. Activation Processes (Thermal or Physical). *Activated Carbon*, **2006**, 243–321. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50019-4>
- [43] Heidarinejad, Z.; Dehghani, M.; Heidari, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ Chem Lett*, **2020**, 18, 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- [44] Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. Activation Processes (Chemical). *Activated Carbon*, **2006**, 322–365. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50020-0>
- [45] Heidarinejad, Z.; Dehghani, M.; Heidari, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ Chem Lett*, **2020**, 18, 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- [46] Kosheleva, R.; Mitropoulos, A.; Kyzas, G. Synthesis of activated carbon from food waste. *Environ Chem Lett*, **2019**, 17, 429–438. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0817-5>
- [47] Zhonghua, H.; Srinivasan, M.; Yaming, N. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, **2001**, 39 (6), 877-886. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00198-6)
- [48] Martínez de Yuso, A.; Rubio, B.; Izquierdo, T. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. *Fuel Processing Technology*, **2014**,

- 119, 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.024>
- [49] Chen, D.; Wang, Z.; Ren, T.; Ding, H.; Yao, W.; Zong, R.; Zhu, Y. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118 (28), 15300-15307. <https://doi.org/10.1021/jp5033349>
- [50] López, W.; Castro, P.; Molina, J.; Arbey, J. Estabilidad y Estructura Electrónica del ZnO. *Revista Colombiana de Física*, **2011**, 43(1).  
<https://www.researchgate.net/publication/277184883>
- [51] Sánchez, L. (2015). Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas fabricadas por Spray Pyrolysis y Spray Gel: Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica (Tesis doctoral, Universidad Nacional de Ingeniería).  
<http://cybertesis.uni.edu.pe/handle/uni/13286>
- [52] Rosas, S.; Rosales, O.; & Pérez, O. Efecto de la temperatura de recocido en la cristalinidad y tamaño de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método Sol-Gel. *SCIENDO*, **2014**, 14(1-2), 56-66.  
<https://revistas.unitru.edu.pe/index.php/SCIENDO/article/view/544>
- [53] Tena R. (2004). El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas (Tesis doctoral, Universidad de Valencia). <http://hdl.handle.net/10550/14918>
- [54] Coleman, A.; Jagadish, C. Chapter 1 - Basic Properties and Applications of ZnO. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, **2006**, 1-20.  
<https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4>
- [55] Moreno, M.; Arango, P. Caracterización estructural y morfológica de películas de ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio. *Dyna*, **2007**, 74(151), 37-45.  
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49615105>
- [56] Kumar, B.; Kim, S-W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. *Nano Energy*, **2012**, 1(3), 342-355.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.001>
- [57] López, D.; Flores, L.; Moreno, M.; Quintana, J. Biomass to Hydrogen Pyrocatalysis. *Revista de Ciencias Tecnológicas (RECIT)*, **2019**, 2(3), 92-97.  
<https://doi.org/10.37636/recit.v239297>

- [58] Lupan, O.; Chow, L.; Chai, G. A single ZnO tetrapod-based sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2009**, 141(2), 511-517.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.011>
- [59] Yan, L.; Uddin, A.; Wang H. ZnO Tetrapods: Synthesis and Applications in Solar Cells. *Nanomater. Nanotechnol.*, **2015**, 5. <https://doi.org/10.5772/60939>
- [60] Wang, Z. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 2004, 7(6), 26-33.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00286-X)
- [61] Filippetti, A.; Fiorentini, V.; Cappellini, G.; Bosin, A. Anomalous relaxations and chemical trends at III-V semiconductor nitride nonpolar surfaces. *Phys. Rev. B*, **1999**, 59(12), 8026–8031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8026>
- [62] Ashrafi, A.; Ueta, A.; Avramescu, A.; Kumano, H.; Suemune. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76(5), 550–552.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.125851>
- [63] Kim, S.; Jeong, S.; Cho C. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by annealing. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82(4), 562–564. <https://doi.org/10.1063/1.1536253>
- [64] Kazunori, M.; Yasushi, K.; Yukinobu, K.; Koji, Y.; Masanobu, K.; Azuma, S. Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36 (Part 2, No. 11A), 1453–1455.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L1453>
- [65] Mathew, J.; Hitoshi, T.; Tomoji, K. p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38(Part 2, No. 11A), 1205–1207. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L1205>
- [66] Ryu, Y.; Lee, T.; White, H. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83(1), 87–89.  
<https://doi.org/10.1063/1.1590423>
- [67] Aoki, T.; Hatanaka, Y.; Look, D. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76(22), 3257–3258. <https://doi.org/10.1063/1.126599>

- [68] Xin-Li, G.; Jae-Hyoung, C.; Hitoshi, T.; Tomoji, K. Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, 40(Part 2, No. 3A), 177–180. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L177>
- [69] Hwang, D.; Kang, S.; Lim, J.; Yang, E.; Oh, J.; Yang, J.; Park, S. p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86(22), 222101(1–3). <https://doi.org/10.1063/1.1940736>
- [70] Shimpi, P.; Ding, Y.; Suarez, E.; Ayers, J.; Gao, P. Annealing induced nanostructure and photoluminescence property evolution in solution-processed Mg-alloyed ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 97(10), 103104(1–3). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3483614>
- [71] Bylander, E. Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide. *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49(3), 1188–1195. <https://doi.org/10.1063/1.325059>
- [72] Pearton, S.; Norton, D.; Ip, K.; Heo, Y.; Steiner, T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog. Mater. Sci.*, **2005**, 50(3), 293–340. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>
- [73] Powell, R.; Spicer, W.; Mc Menamin, J. States in ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, **1971**, 27(2), 97–100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.97>
- [74] Rössler, U. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors. *Phys. Rev.*, **1969**, 184(3), 733–738. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.733>
- [75] Bloom, S.; Ortenburger, I. Pseudopotential Band Structure of ZnO. *Phys Status Solidi B*, **1973**, 58(2), 561–566. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220580216>
- [76] Oshikiri, M.; Aryasetiawan, F. Band gaps and quasiparticle energy calculations on ZnO, ZnS, and ZnSe in the zinc-blende structure by the GW approximation. *Phys. Rev. B*, **1999**, 60(15), 10754–10757. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10754>
- [77] Vogel, D.; Krüger, P.; Pollmann, J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, **1995**, 52(20), 14316–14319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14316>

- [78] Langer, D.; Vesely C. Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides. *Phys. Rev. B*, **1970**, 2(12), 4885–4892. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.4885>
- [79] Ley, L.; Pollak, R.; McFeely, F.; Kowalczyk, S.; Shirley, D. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **1974**, 9(2), 600–621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.600>
- [80] Dong, C.; Persson, C.; Vayssieres, L.; Augustsson, A.; Schmitt, T.; Mattesini, M.; Ahuja, R.; Chang, C.; Guo, J. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation. *Phys. Rev. B*, **2004**, 70(19), 195325(1-5). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195325>
- [81] Zhang, Y.; Wang, N.; Gao, S.; He, R.; Miao, S.; Liu, J.; Zhu, J.; Zhang, X. A Simple Method To Synthesize Nanowires. *Chem. Mater.*, **2002**, 14(8), 3564–3568. <https://doi.org/10.1021/cm0201697>
- [82] Yao, B.; Chan, Y.; Wang, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81(4), 757–759. <https://doi.org/10.1063/1.1495878>
- [83] Aquino, P. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial (Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Mayor de San Marcos). <https://hdl.handle.net/20.500.12672/5656>
- [84] Xu, C.; Xu, G.; Liu, Y.; Wang, G. A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods. *Solid State Commun.*, **2002**, 122(3–4), 175-179. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00114-X)
- [85] Le, H.; Chua, S.; Koh, Y.; Loh, K.; Fitzgerald, E. Systematic studies of the epitaxial growth of single-crystal ZnO nanorods on GaN using hydrothermal synthesis. *J. Cryst. Growth.*, **2006**, 293(1), 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.082>
- [86] Tay, C.; Chua, S.; Loh, K. Investigation of morphology and photoluminescence of hydrothermally grown ZnO nanorods on substrates pre-coated with ZnO

- nanoparticles. *J. Cryst. Growth*, **2009**, 311(5), 1278-1284.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.12.053>
- [87] Tay, C.; Le, H.; Chua, S.; Loh, K. Empirical Model for Density and Length Prediction of ZnO Nanorods on GaN Using Hydrothermal Synthesis. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154(9), 45–50. <https://doi.org/10.1149/1.2750449>
- [88] Vayssieres, L. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 464-466. <https://doi.org/10.1002/adma.200390108>
- [89] Satoshi, Y.; Hiroaki, I. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12(12), 3773–3778.  
<https://doi.org/10.1039/B205384E>
- [90] Kim, J.; Kim, E.; Andeen, D.; Thomson, D.; DenBaars, S.; Lange, F. Growth of Heteroepitaxial ZnO Thin Films on GaN-Buffered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Substrates by Low-Temperature Hydrothermal Synthesis at 90 °C. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17(3), 463-471. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600103>
- [91] Hou, F. Open questions on physical chemistry of crystal growth from congruent melts. *Commun Chem*, **2021**, 4, 131.  
<https://doi.org/10.1038/s42004-021-00571-6>
- [92] Hulliger, J. Chemistry and crystal growth. *Angew. Chem.*, **1994**, 33, 143–162.  
<https://doi.org/10.1002/anie.199401431>
- [93] Adamson, Arthur W.; Gast, Alice P. Physical Chemistry of Surfaces, 6a ed. *John Wiley & Sons, Inc*, **1997**, pp. 328–341.
- [94] Fisher, J.; Hollomon, J.; Turnbull, D. Nucleation. *J. Appl. Phys.*, **1948**, 19(8), 775–784. <https://doi.org/10.1063/1.1698202>
- [95] Gibbs, J.W. Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Published by the Academy*, **1928**, 1, 225-227. <https://doi.org/10.5479/sil.421748.39088007099781>
- [96] Miers, H.; Isaac, F. The Spontaneous Crystallisation of Binary Mixtures. Experiments on Salol and Betol. *Proc. R. Soc. A*, **1907**, 79(531), 322–351.  
<http://www.jstor.org/stable/92732>

- [97] Kelton, K. Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology. *Pergamon Materials Series*, **2010**, 5, 1–15.  
[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(09\)01501-6](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(09)01501-6)
- [98] Kelton, K. Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology. *Pergamon Materials Series*, **2010**, 15, 19–54.  
[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(09\)01502-8](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(09)01502-8)
- [99] Kelton, K. Nucleation in Condensed Matter - Applications in Materials and Biology. *Pergamon Materials Series*, **2010**, 15, 165–226.  
[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(09\)01506-5](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(09)01506-5)
- [100] Bragg, W. X-rays and Crystals. *Nature*, 1912, 90(2243), 219–219.  
<https://doi.org/10.1038/090219a0>
- [101] Le Pevelen, D. Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, **2010**, 2<sup>o</sup> ed., 2559–2576.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00359-6>
- [102] Humphreys, C. The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law. *Acta Crystallogr. A*, **2013**, 69(1), 45–50.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767312047587>
- [103] Vernon-Parry, K. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs review*, **2000**, 13(4), 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)
- [104] Mc Mullan D. Scanning electron microscopy 1928–1965. *J. Microsc.*, **1995**, 17(3), 175–185. <https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>
- [105] Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. Springer, **2006**, 1-40. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1)
- [106] Leamy, H. Charge collection scanning electron microscopy. *J. Appl. Phys.*, **1982**, 53(6), 51–80. <https://doi.org/10.1063/1.331667>
- [107] Goldstein, J.; Newbury, D.; Michael, J.; Ritchie, N.; Scott, J.; Joy, D. Scanning Electron Microscope (SEM) Instrumentation. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, **2018**, 65-91. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_5)

- [108] Hemenger, P. Measurement of High Resistivity Semiconductors Using the van der Pauw Method. *Rev. Sci. Instrum.*, **1973**, 44(6), 698–700.  
<https://doi.org/10.1063/1.1686224>
- [109] Llontop, P. (2017). Implementación de un sistema de medición de resistividad eléctrica de películas delgadas semiconductoras a bajas temperaturas (Tesis Maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú).  
<http://hdl.handle.net/20.500.12404/8685>
- [110] Ramadan, A.; Gould, R.; Ashour, A. On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films*, **1994**, 239(2), 272–275.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90863-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90863-X)
- [111] Atkins, P.; de Paula, J. Química Física. Médica Panamericana, 8va ed., *Buenos aires*, **2008**, 940-944.
- [112] Kissinger, P.; Heineman, W. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60 (9), 702-706. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>
- [113] Compton, R.; Banks, C. Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes. *Imperial College Press*, 2<sup>nd</sup> Ed, **2013**, 25-42.  
<https://doi.org/10.1142/p910>
- [114] Mabbott, G. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60(9), 697–702. <https://doi.org/10.1021/ed060p697>
- [115] Rábano, S. (2017). Sistema portátil y reconfigurable para análisis voltamperométrico cíclico. (Tesis Maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional).  
<https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/2685>
- [116] Flores, E. Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I. *Revista De Química*, **1995**, 9(2), 165-172.  
<https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/5564>
- [117] Sing, K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [118] Zubieta, C. (2010). Materiales mesoporosos ordenados en la eliminación de

- contaminantes en efluentes textiles. (Tesis Doctorado, Universidad Nacional del Sur). <https://repositoriodigital.uns.edu.ar/handle/123456789/2144>
- [119] Hansen, N.; Gregg, S.; Sing, K. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> Ed. *Academic Press*, **1982**, 41-65.
- [120] Hanaor, D.; Ghadiri, M.; Chrzanowski, W.; Gan, Y. Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. *Langmuir*, **2014**, 30(50), 15143-15152. <https://doi.org/10.1021/la503581e>
- [121] Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [122] Oren, Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment-past, present and future (a review). *Desalination*, **2008**, 228, 10-29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.005>
- [123] Endarko; Nurul, F.; Diky, A. Carbon electrode for desalination purpose in capacitive deionization. *Am. J. Phys.*, **2016**, 1719(0326). <https://doi.org/10.1063/1.4943721>
- [124] Thanakorn, W.; O-Charoen, N.; Sorapong, P. Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit. *Energy Procedia*, **2013**, 34, 801–807. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.816>
- [125] Zhao, R.; Biesheuvel, P.; Miedema, H.; Bruning, H.; Van der Wal, A. Charge efficiency: A functional tool to probe the Double-Layer structure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization. *Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 205-210. <https://doi.org/10.1021/jz900154h>
- [126] Wang, H.; Varghese, J.; Pilon, L. Simulation of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: Effects of morphology and electrolyte permittivity. *Electrochim. Acta*, **2011**, 56(17), 6189-6197. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.140>
- [127] Porada, S.; Bryjak, M.; Van der Wall, A.; Biesheuvel, P. Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization. *Electrochim. Acta*,

- 2012, 75, 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.083>
- [128] Porada, S.; Weintein, L.; Dash, R.; Van der Wall, A.; Bryjak, M.; Gogotsi, Y.; Biesheuvel, P. Water desalination using capacitive deionization with microporous carbon electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 1194-1199. <https://doi.org/10.1021/am201683j>
- [129] Ozgur, U.; Alivov, Y.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.; Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [130] Muthukumaraswamy, V.; Achazhiyath, A.; Kannangara, Y.; Song, J.; Abu, M.; Banat, F. Tamarind shell derived N-doped carbon for capacitive deionization (CDI) studies. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 848, 13307. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113307>
- [131] Gao, X.; Omosbi, A.; Landon, J.; Liu K. Enhanced salt removal in an inverted capacitive deionization cell using amine modified microporous carbon cathodes. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49, 10920–10926. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02320>
- [132] Kim Y.; Choi, J. Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer. *Water Res.*, **2010**, 44, 990-996. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.017>
- [133] Ahn, J.; Lee, J.; Kim, S.; Kim, C.; Lee, J.; Biesheuvel, P.; Yoon, J. High performance electrochemical saline water desalination using silver and silver-chloride electrodes. *Desalination*, **2020**, 476(114216), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114216>
- [134] Yasin, A. S.; Obaid, M.; Mohamed, I.; Mohamed, A.; Barakat, N. (2017). ZrO<sub>2</sub> nanofibers/activated carbon composite as a novel and effective electrode material for the enhancement of capacitive deionization performance. *RSC Adv.*, **2017**, 7, 4616-4626. <https://doi.org/10.1039/C6RA26039J>